



Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution

Athenaïs Davantes

► To cite this version:

Athenaïs Davantes. Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. <NNT : 2015PA066369>. <tel-01347450>

HAL Id: tel-01347450

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01347450>

Submitted on 21 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Pierre et Marie Curie

ED 388 Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre

IRCP / RM2D

Apport de la spectroscopie infra-rouge *in situ* à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution

Par Athénaïs Davantès

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Grégory Lefèvre

Présentée et soutenue publiquement le 22 septembre 2015

Devant un jury composé de :

R. BARILLON	Rapporteur – Professeur à l'IReS – Strasbourg
F. MAUGÉ	Rapporteur – Directeur de Recherche CNRS – Caen
C. CHANÉAC	Examineur – Professeur à l'UPMC – Paris
C. CHIZALLET	Examineur – Ingénieur-Chercheur à l'IFP
D. COSTA	Examineur – Directeur de Recherche CNRS – Paris
G. LEFÈVRE	Directeur de Thèse – Chargé de Recherche CNRS – Paris



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

REMERCIEMENT

Ce travail de recherche a été effectué à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) au sein de l'équipe Ressource et Matériaux pour un Monde Durable (RM2D). Je remercie Michel Mortier, directeur du laboratoire, et Philippe Barboux, animateur de l'équipe, de m'avoir accueillie.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, Grégory Lefèvre, pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir guidée pendant ces trois années, tout en m'accordant une autonomie pour la réalisation de ce sujet de recherche dans les meilleures conditions. Je remercie également mon encadrante en modélisation moléculaire, Dominique Costa, pour avoir accepté de m'encadrer avec joie et enthousiasme sur un sujet loin d'être évident. Je les remercie tous les deux pour leurs remarques, conseils et corrections qui m'ont permis de progresser et d'apprendre mais également pour les discussions scientifiques que nous avons eu ensemble. Je les remercie pour leur soutien, leur bonne humeur et leur patience qui ont contribué à la réussite de cette thèse. Je suis vraiment ravie d'avoir travaillé avec eux.

Je remercie également chaleureusement toute l'équipe du RM2D pour les moments de détente, de rigolade, et des discussions philosophiques pendant les repas. Pour les apéros, les pauses glaces et les moments raclettes. Merci pour cette superbe ambiance, ce fut un plaisir de travailler avec vous.

J'aimerais adresser un remerciement particulier à Reka Toth, ma *team mate*, pour son amitié et sa sympathie durant nos trois années passées ensemble et pour toutes ces super discussions entre filles. Merci pour les photos MEB et pour le temps que tu y as passé. J'ai été ravi de te rencontrer.

Un grand merci à ma famille, mes parents, mes grands-parents, qui ont été présents à mes côtés et pour leur soutien moral. Je remercie mes amis, pour leur patience, leur compréhension et les moments de détente que nous avons partagés.

Et enfin, parce que l'on garde toujours le meilleur pour la fin, un merci infini pour l'homme de ma vie, Yohann, pour m'avoir soutenue et supportée durant ces trois ans de thèse. Merci pour la relecture et les corrections de mon manuscrit, qui ont grandement aidé à la qualité de cette thèse.

Merci à vous tous.

SOMMAIRE

Liste des abréviations et des symboles.....	7
Introduction générale.....	9
Chapitre I : Généralités Bibliographiques.....	15
I LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	17
1. <i>Introduction</i>	17
2. <i>Principe de l'absorption dans le moyen infrarouge</i>	17
2.a. Modèle de l'oscillateur harmonique.....	18
2.b. Composés réels	19
2.c. Modes de vibrations.....	19
3. <i>Instrumentation</i>	20
3.a. Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR).....	21
3.b. La transmission	22
3.c. ATR-IR	23
4. <i>Traitement des spectres</i>	26
II MODELISATION.....	26
1. <i>Introduction</i>	26
2. <i>Les bases de la chimie quantique</i>	27
2.a. Résolution de l'équation de Schrödinger	27
2.b. L'approximation de Born-Oppenheimer	27
3. <i>La théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	28
3.a. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	28
3.b. L'approche de Kohn et Sham.....	28
3.c. Les fonctionnelles	29
3.d. DFT+U.....	30
3.e. Théorème de Bloch et base à onde plane	30
3.f. Pseudopotentiels	31
4. <i>VASP</i>	31
4.a. Principe	31
4.b. Points k	32
4.c. Les forces de Van der Waals.....	33
4.d. Calcul des spectres vibrationnels	33
III LES IONS Mo(VI) ET W(VI).....	34
1. <i>Introduction</i>	34
2. <i>Spéciation en solution</i>	35
2.a. Les ions Mo(VI).....	35
2.b. Les ions W(VI)	40
3. <i>La sorption</i>	44
3.a. Sphère externe.....	45
3.b. Sphère interne	45
IV CONCLUSION	50
V REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51
Chapitre II : Etude de la sorption des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate dans les hydroxydes doubles lamellaires	57
I GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	59
1. <i>Introduction</i>	59
2. <i>Structure</i>	59
2.a. Composition du feuillet.....	60

2.b. L'interfeuillet	60
3. <i>Synthèse</i>	61
3.a. Coprécipitation	61
3.b. Echange anionique	62
3.c. Reconstruction	63
4. <i>Caractérisation</i>	63
4.a. Analyse chimique élémentaire	63
4.b. Diffraction des rayons X	64
4.c. Spectroscopie infrarouge	65
5. <i>Applications</i>	65
6. <i>Hydroxyde double lamellaire de type Zn-Al</i>	66
II SORPTION DES IONS (POLY)MOLYBDATE DANS LES LDH	68
1. <i>Introduction</i>	68
2. <i>Caractérisation ex situ</i>	68
2.a. Diffraction des rayons X	69
2.b. ICP-AES	70
2.c. Spectroscopies infrarouge en transmission et Raman	71
3. <i>Caractérisation in situ</i>	73
3.a. Impact de la concentration en Mo(VI)	73
3.b. Effet du pH sur la sorption	75
3.c. Décomposition des spectres	78
4. <i>Conclusion</i>	80
III SORPTION DES IONS (POLY)TUNGSTATE DANS LES LDH	82
1. <i>Introduction</i>	82
2. <i>Caractérisation ex situ</i>	82
2.a. Diffraction des rayons X	82
2.b. ICP-AES	85
2.c. Spectroscopie infrarouge et Raman	86
3. <i>Caractérisation in situ</i>	88
3.a. Impact de la concentration en W(VI)	88
3.b. Effet du pH sur la sorption	89
3.c. Décomposition des spectres	90
4. <i>Conclusion</i>	93
IV CONCLUSION	94
V REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	95
Chapitre III : Etude de la sorption des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate dans les (hydr)oxydes de fer.....	101
I GENERALITES SUR LES (HYDR)OXYDES DES FER	103
1. <i>Introduction</i>	103
2. <i>Propriétés et structures</i>	104
2.a. Lépido-crocoite	105
2.b. Goethite	105
2.c. Akaganéite	106
2.d. Hématite	107
3. <i>Synthèse et caractérisation</i>	107
3.a. Lépido-crocoite	107
3.b. Goethite	109
3.c. Akaganéite	113
3.d. Hématite	114
4. <i>Adsorption d'ions</i>	115

II	LA LEPIDOCROCITE	117
1.	<i>Introduction</i>	117
2.	<i>Sorption des ions Mo(VI)</i>	118
2.a.	Impact du pH et de la concentration.....	118
2.b.	Décomposition des spectres	120
2.c.	Polariseur	121
3.	<i>Sorption des ions W(VI)</i>	127
3.a.	Impact du pH et de la concentration.....	127
3.b.	Décomposition des spectres	129
4.	<i>Conclusion</i>	130
III	LA GOETHITE	131
1.	<i>Introduction</i>	131
2.	<i>Sorption des ions Mo(VI) sur la goethite deutérée</i>	131
2.a.	Impact de la concentration	131
2.b.	Polariseur	133
3.	<i>Sorption des ions W(VI)</i>	135
3.a.	Impact de la concentration	135
3.b.	Décomposition des spectres	136
4.	<i>Conclusion</i>	137
IV	L'AKAGANEITE	137
1.	<i>Introduction</i>	137
2.	<i>Sorption des ions Mo(VI)</i>	138
2.a.	Impact de la concentration	138
2.b.	Décomposition des spectres	139
3.	<i>Sorption des ions W(VI)</i>	141
3.a.	Impact de la concentration	141
3.b.	Décomposition des spectres	141
4.	<i>Conclusion</i>	142
V	L'HEMATITE	143
1.	<i>Introduction</i>	143
2.	<i>Sorption des ions Mo(VI)</i>	143
2.a.	Impact du pH et de la concentration.....	143
2.b.	Décomposition des spectres	146
3.	<i>Sorption des ions W(VI)</i>	148
3.a.	Impact du pH et de la concentration.....	148
3.b.	Décomposition des spectres	150
4.	<i>Conclusion</i>	151
VI	CONCLUSION	152
VII	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	153
Chapitre IV : Modélisation moléculaire de l'adsorption des ions molybdate sur les (hydr)oxydes de fer.....		159
I	INTRODUCTION	161
II	DE LA THEORIE A LA PRATIQUE : CALCUL DES SPECTRES VIBRATIONNELS	161
1.	<i>Introduction</i>	161
2.	<i>Le molybdate de sodium</i>	162
3.	<i>Le tungstate de sodium</i>	164
4.	<i>Le paratungstate A ($W_7O_{24}^{6-}$)</i>	165
5.	<i>Conclusion</i>	169
III	LA LEPIDOCROCITE	170

1.	<i>Introduction</i>	170
2.	<i>Etude structurale</i>	170
2.a.	Le volume	170
2.b.	La surface (010)	172
3.	<i>Etude de l'adsorption de surface</i>	173
3.a.	Energie d'adsorption	174
3.b.	Géométries d'adsorption et stabilités des complexes	174
3.c.	Spectres vibrationnels	179
4.	<i>Conclusion</i>	183
IV	L'HEMATITE	183
1.	<i>Introduction</i>	183
2.	<i>Etude structurale</i>	183
2.a.	Le volume	183
2.b.	La surface (0001)	184
3.	<i>Etude de l'adsorption de surface</i>	186
3.a.	Géométries d'adsorption	186
3.b.	Spectres vibrationnels	189
4.	<i>Conclusion</i>	192
V	CONCLUSION	193
VI	REFERENCES	194
Conclusion générale et perspectives		197
Annexes		I
A.	GROUPES FONCTIONNELS DANS LE MOYEN INFRA-ROUGE	III
B.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	IV
1.	<i>Diffraction des rayons X</i>	IV
2.	<i>ICP-AES</i>	IV
3.	<i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	IV
4.	<i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i>	IV
5.	<i>Spectroscopie Raman</i>	IV
6.	<i>Principe du polariseur infrarouge</i>	V
C.	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX : EXPERIENCES <i>EX SITU</i>	VI
1.	<i>LDHs-Molybdate</i>	VI
2.	<i>LDHs-Tungstate</i>	VII
D.	DECOMPOSITION DES SPECTRES DE SORPTION SUR LES (HYDR)OXYDES DE FER	VIII
E.	MODELISATION NUMERIQUE : CALCULS ENERGETIQUES	XI

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

FTIR : spectromètre à transformée de Fourier
ATR : réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflectance* en anglais)
DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)
DRX : diffraction des rayons X
MEB : microscope électronique à balayage
MET : microscope électronique à transmission
ICP-AES : méthode d'analyse élémentaire (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*)
LDH : hydroxydes doubles lamellaires (*Layered Double Hydroxydes*)
VASP : logiciel *ab initio* (*Vienna Ab initio Simulation Package*)
 Ψ : fonction d'onde
 T : énergie cinétique
 V : potentiel externe ressenti par les électrons
 U : potentiel d'interaction électron-électron
 ρ : densité électronique
 E_{xc} : énergie d'échange et de corrélation
 T_0 : énergie cinétique des électrons sans interaction
 J : énergie d'interaction coulombienne entre les différents électrons
 V_{eff} : potentiel effectif
LDA : approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)
GGA : approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)
 U_I : surcote énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I
 J_I : énergie d'échange
 τ : fonction périodique
 \vec{k} : vecteur d'onde du réseau réciproque
 Ω : volume de la maille primitive
PW : ondes planes (*Plane Wave*)
 E_{cut} : énergie de coupure (ou *cutoff* d'énergie cinétique)
PAW : pseudopotentiel (*Projector Augmented-Wave method*)
PBE : fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof
LR : réponse linéaire (*Linear response*)
 $Z_{\alpha\beta}^*$: charges effectives de Born
 $e_{\beta}(l)$: vecteurs propres vibrationnels normalisés
 I : intensité des fréquences /ou force ionique
 E_{ads} : énergie d'adsorption
POMs : polyoxométalates
 O_{pt} : oxygène pseudo-terminal

x : densité de charge ou fraction molaire

AEC : capacité d'échange anionique (*Anion Exchange Capacity*)

$DiAn$: concentration en ions sulfate (et carbonate) compensant en théorie l'excès de charge de Al^{3+} vs. Zn^{2+}

FWHM : largeurs à mi-hauteur

R^2 : coefficient de détermination

MUSIC : modèle de complexation de surface (*MUlti-Site Complexation*)

XAFS : technique d'analyse de spectrométrie d'absorption des rayons X (*X-Ray Absorption Fine Structure*)

A_p : spectre polarisé p (plan xy)

A_s : spectre polarisé s (axe y)

RD : rapport dichroïque

A_x, A_y, A_z : spectres polarisés selon les axes x, y ou z

INTRODUCTION GENERALE

L'urbanisation et le développement industriel de nos sociétés sont à l'origine de l'accroissement et la dispersion de déchets et de polluants dans les milieux naturels, notamment dans les cours d'eau (Fig. 1).¹ Cette dispersion peut s'effectuer de manière directe (rejet atmosphérique ou déversement), ou diffuse (lessivage des sols contaminés ou infiltration). Lorsqu'il pleut, les eaux de surface ruissellent à travers les sols et participent ainsi au transport des polluants, particulièrement dans les zones minières due à l'effet du drainage acide. En effet, l'oxydation de roches sulfurées entraîne une acidification des sols favorisant la solubilisation des métaux présents.² La percolation acide génère ainsi des écoulements continus chargés d'éléments métalliques qui peuvent atteindre les aquifères. L'introduction des polluants dans l'environnement constitue donc une menace sanitaire et écologique particulièrement pour les eaux souterraines qui représentent une très grande part des réserves d'eau potable de notre planète. D'autant plus que, si la pollution d'une rivière peut-être relativement vite détectée (effets souvent visibles), celle d'une eau souterraine est plus longue à être décelée.³ De ce fait, la compréhension des phénomènes de migration/transport des polluants dans les sols et les aquifères devient une problématique environnementale importante.

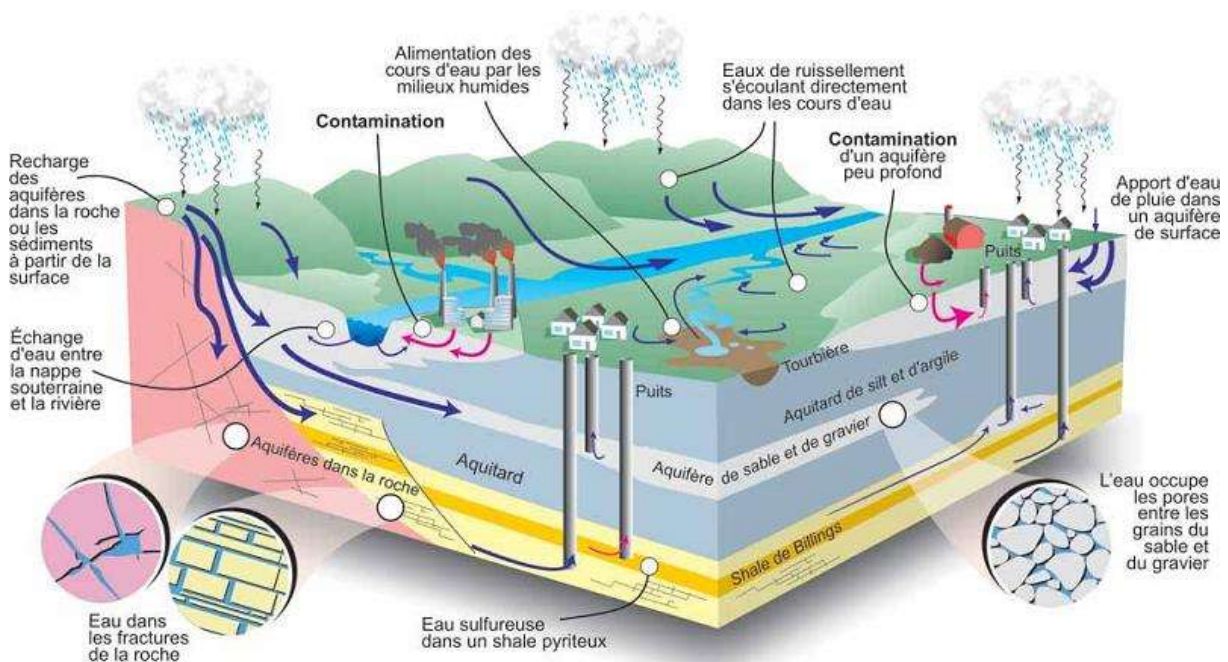


Fig. 1 Cycle des eaux souterraines et des contaminations potentielles¹

Les modes de propagations et de dispersions des éléments métalliques dépendent des caractéristiques propres à chaque élément, notamment de leur spéciation, et aussi de la nature du milieu. Dans les conditions environnementales, les métaux sont peu solubles dans l'eau et ont tendance à s'adsorber à la surface des particules en suspensions ou dans les sols en contact, particulièrement sur les argiles. Cependant, ces métaux adsorbés peuvent être remis en solution en cas de changements des conditions physico-chimiques du milieu. Au-delà d'une certaine concentration dans le milieu, les métaux ont des effets néfastes et certains

présentent la particularité d'être à la fois essentiels pour les organismes vivants et toxiques au-delà d'une certaine concentration. Le seuil de toxicité est variable selon les espèces.

La compréhension fine des phénomènes d'adsorption d'ions et de molécules sur des surfaces modèles est la première étape dans la prévision du transfert de polluants dans la géosphère. Au-delà de la simple mesure macroscopique de l'affinité d'une surface, il est important d'obtenir des informations sur l'espèce chimique adsorbée et notamment sur la spéciation de surface. En effet, pour obtenir les constantes d'équilibres thermodynamiques utilisées dans les codes de calculs de transport réactif, la connaissance de la géométrie des espèces adsorbées (monodentate, bidentate, sphère externe ...) est requise.

Nous nous sommes intéressés aux mécanismes qui régissent le transport des contaminants métalliques, particulièrement les métaux lourds, à l'interface solide/solution en utilisant la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflectance* - ATR-FTIR), technique permettant d'effectuer des analyses directement en présence de solution (la déshydratation pouvant modifier la géométrie d'adsorption).⁴ Ces mesures expérimentales ont été complétées par un travail de modélisation moléculaire de la surface des substrats modèles communément trouvés dans les sols naturels.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour sonder les ions en solution ne s'est développée que récemment grâce à l'accès à des platines ATR commerciales qui a permis de simplifier considérablement l'aspect expérimental. Néanmoins, de nombreux ions minéraux n'ont fait l'objet d'aucune caractérisation IR, en solution ou sur une surface, à l'exemple des ions polyoxométalates. Ces ions présentent la faculté de polymériser en solution et donc de former différents complexes de surface (monodentate, bidentate, monomère ou polymères, ...). Nous nous sommes intéressés aux ions molybdate et tungstate qui ont été peu étudiés et qui présentent un fort intérêt environnemental.

Après une présentation des méthodes utilisées durant ce travail de thèse, et pour permettre l'interprétation des spectres de sorption, une étude de la caractérisation des ions en solution a tout d'abord été effectuée. Ensuite, deux types de substrats, communément trouvés dans les sols, ont été choisis pour l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution :

- les argiles anioniques, sous formes d'hydroxydes doubles lamellaires (LDH), ont fait l'objet de la première étude et ont permis d'observer le mécanisme des échanges anioniques qui ont lieu au sein même de la structure du composé,
- les (hydr)oxydes de fer, avec quatre composés de structures différentes, l'hématite (α -Fe₂O₃), la goethite (α -FeOOH), l'akaganéite (β -FeOOH) et la lépidocrocite (γ -FeOOH), ont fait l'objet de la seconde étude permettant de montrer l'importance de la structure sur la spéciation de surface.

Les résultats obtenus expérimentalement ont permis d'élaborer des modèles de complexes adsorbés, qui ont été testés par modélisation moléculaire. Les géométries d'adsorption et les spectres vibrationnels des structures ont été modélisés, afin d'atteindre une compréhension fine des systèmes à l'échelle atomique et d'identifier la spéciation de surface en fonction des

conditions expérimentales. Enfin, une conclusion générale reprend l'ensemble des résultats obtenus durant cette thèse et présente les différentes perspectives issues de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Ressources naturelles Canada <http://www.rncan.gc.ca/accueil> (consulté le 26 juin 2015).
- (2) Miramond, N.; Miao, D.; Brochard, F. *Diagnostic Du Phénomène Drainage Minier Acide Sur Des Mines D'or Primaire En Guyane Française Evaluation Des Risques Associés*; Direction Régionale de l'Environnement: Guyane Française, 2006.
- (3) Laura Sigg; Werner Stumm; Philippe Behra. *Chimie Des Milieux Aquatiques*, 4th ed.; Dunod: Paris, 2006.
- (4) Lefèvre, G. In Situ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Studies of Inorganic Ions Adsorption on Metal Oxides and Hydroxides. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *107* (2–3), 109–123.

CHAPITRE I : GENERALITES BIBLIOGRAPHIQUES

I LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1. INTRODUCTION

Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Son domaine est localisé entre la région du spectre visible, au-delà du rouge, et des ondes hertziennes et s'étend de 12500 à 10 cm^{-1} . Il est arbitrairement divisé en trois catégories (Fig. 1) :

- Le proche infrarouge entre 12500 et 4000 cm^{-1}
- Le moyen infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1}
- Le lointain infrarouge entre 400 et 10 cm^{-1}

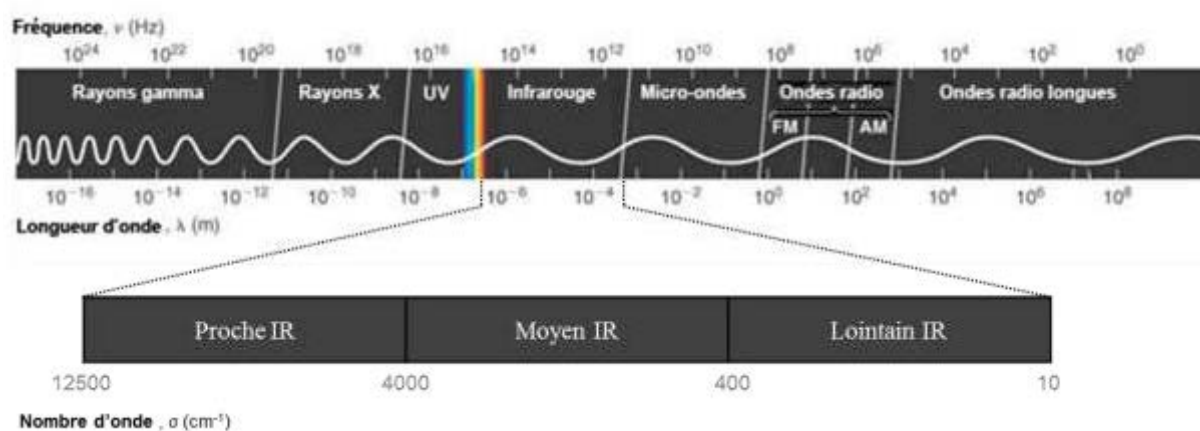


Fig. 1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

C'est dans le moyen infrarouge que l'on retrouve l'énergie des mouvements internes de la molécule (les vibrations moléculaires) qui est unique pour chacune d'entre elles. Les fréquences de ces vibrations moléculaires dépendent de la masse de l'atome, de la géométrie et de la nature des liaisons chimiques. On obtient ainsi des informations sur la structure moléculaire et l'environnement local des liaisons chimiques.¹⁻⁴

Au cours de cette partie, nous effectuerons un rappel du principe de l'absorption dans le moyen infrarouge et des différents modes de vibration associés. Nous présenterons le fonctionnement d'un spectromètre infrarouge et des différents accessoires utilisés au cours de cette thèse, notamment l'élément ATR permettant l'analyse des interfaces solides/solutions. Enfin nous aborderons le principe de traitement et de décomposition des spectres infrarouge.

2. PRINCIPE DE L'ABSORPTION DANS LE MOYEN INFRAROUGE

Les bandes d'absorption du moyen infrarouge sont issues de l'interaction entre la composante électronique du rayonnement électromagnétique et les dipôles électriques oscillants des liaisons non symétriques entre deux atomes distincts. Les fréquences, de l'onde et de vibration de la liaison, doivent être identiques, en résonance, et satisfaire à la relation de Planck-Einstein :

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{Eq. 1})$$

Où ΔE est la différence d'énergie entre deux états quantiques, h la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde électromagnétique.

On dit d'une vibration quelle est « active » en IR si le mouvement qui lui est associé entraîne une variation du moment dipolaire $\vec{\mu}$ (C.m). Le moment dipolaire est fonction de la charge q et de la distance d entre les atomes :

$$|\vec{\mu}| = q \cdot d \quad (\text{Eq. 2})$$

Ainsi en l'absence de dipôle permanent, il n'y a pas de couplage et donc pas d'absorption d'énergie. C'est le cas des liaisons non polaires, et des molécules diatomiques homonucléaires, qui sont dites « transparentes » ou inactives dans le moyen infrarouge.

2.a. MODELE DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

Le modèle de l'oscillateur harmonique est un modèle simple qui permet de mieux comprendre le principe de la vibration d'une liaison. La Fig. 2 présente le schéma d'une molécule diatomique formée par deux masses m_1 et m_2 pouvant glisser sans frottement sur un plan et reliées par un ressort figurant la liaison.



Fig. 2 Représentation schématique d'une molécule diatomique.

Si les deux masses sont écartées d'une distance x_0 par rapport à la distance d'équilibre puis qu'on les relâche, le système va se mettre à osciller avec une fréquence de vibration dépendant de la constante de raideur du ressort K (N.m⁻¹) et des masses en présence données par la loi de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec μ (kg) correspondant à la masse réduite du système :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (\text{Eq. 4})$$

Dans le domaine du moyen infrarouge, il est d'usage d'exprimer les fréquences ν sous forme de nombres d'ondes σ (cm⁻¹), *wavenumber* en anglais, reliés par la formule :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{Eq. 5})$$

Où c correspond à la vitesse de la lumière et λ à la longueur d'onde.

Ainsi le nombre d'onde pour la vibration d'une liaison d'un système diatomique devient :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (\text{Eq. 6})$$

2.b. COMPOSES REELS

Le modèle de l'oscillateur harmonique ne tient pas compte de la nature réelle des liaisons qui ne sont pas des ressorts parfaits et n'est donc valable que pour de petites déformations. La modélisation permet d'aller plus loin en faisant intervenir plusieurs termes correctifs dus à l'anharmonicité des oscillations.

Par approximation, l'énergie absorbée ou émise par molécule peut être séparée en trois composants : l'énergie électronique (E_{elec}), l'énergie vibrationnelle (E_{vib}), et l'énergie rotationnelle (E_{rot}) :

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{Eq. 7})$$

Les valeurs de ces énergies sont très différentes entre elles et peuvent varier indépendamment les unes des autres.

Contrairement au rayonnement UV/Visible ($1 \text{ eV} < E < 6 \text{ eV}$), le rayonnement dans le moyen infrarouge ($0,5 \text{ eV} < E < 0,02 \text{ eV}$) n'est pas assez énergétique pour induire des transitions entre niveaux électroniques. Ainsi, les transitions auront lieu entre niveaux de vibration d'un même niveau électronique accompagnées d'une variation du nombre quantique de rotation. Les spectres infrarouges sont donc un mélange de vibrations-rotations, c'est-à-dire que chaque transition de vibration est accompagnée de plusieurs dizaines de transitions de rotation distinctes.¹

2.c. MODES DE VIBRATIONS

Une molécule composée de n atomes est définie par $3n$ coordonnées, appelées degrés de liberté. En général, il y en a 3 qui définissent la rotation de la molécule et 3 autres pour le mouvement de translation (le centre de gravité), le reste correspond aux mouvements de vibration internes de la molécule soit $3n-6$. Si la molécule est linéaire, il y en a $3n-5$ car elle a seulement 2 degrés de liberté de rotation. Une molécule avec 20 atomes aura donc 54 modes normaux de vibration dont seule une partie sera active en IR, conduisant à des spectres complexes et uniques pour chaque type de composé.

D'une manière générale, un mode normal est un mouvement indépendant et synchrone d'atomes ou d'un groupe d'atomes qui peut être excité sans entraîner l'excitation d'un autre mode normal.⁴ Les modes de vibrations les plus connus sont les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et de déformation angulaires représentées Fig. 3.

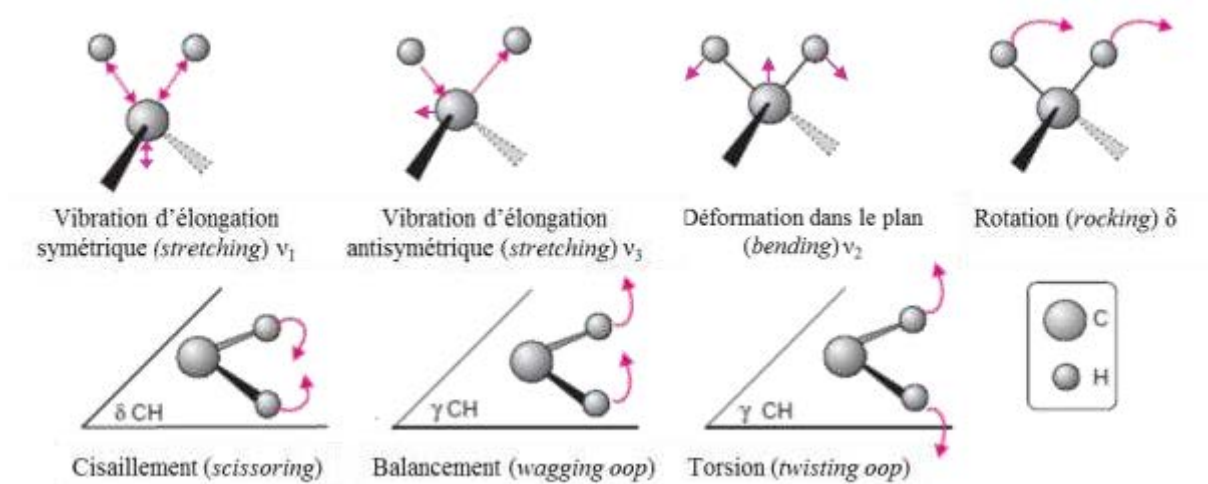


Fig. 3 Modes normaux de vibration caractéristiques d'élongation et de déformation, dans le plan et hors du plan du CH_2 (oop : « out of plane »)

Dans le cas d'un complexe tétraédrique (Fig. 4), les vibrations d'élongation asymétrique (v_3), triplement dégénérées, sont les seules à être actives en IR et sont caractéristiques des vibrations M-O (métal-oxygène) dans les composés d'intérêt utilisés dans cette étude (les ions molybdate et tungstate), tandis que les élongations symétriques (v_1) sont inactives en IR (mais actives en Raman). Cependant, une « activation » de ces vibrations peut avoir lieu s'il y a variation du moment dipolaire due à un couplage de vibrations ou à une baisse de symétrie du système. Les fréquences des modes de déformation, tel que v_2 et v_4 , sont généralement inférieures à celles des modes d'élongation et non actives en moyen infrarouge.

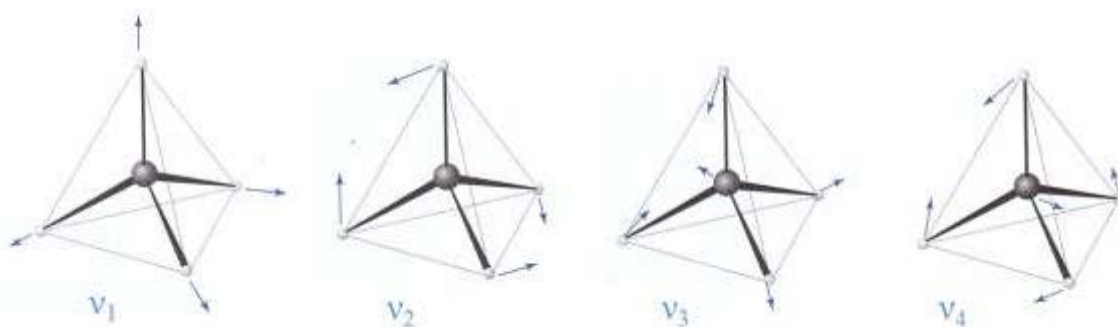


Fig. 4 Modes normaux de vibrations caractéristiques d'un complexe tétraédrique

3. INSTRUMENTATION

Il y a deux catégories d'instruments : les spectromètres de types dispersif et ceux à transformée de Fourier. La première catégorie mesure chaque fréquence individuellement à l'aide de filtres ou d'un monochromateur selon la plage spectrale étudiée, ce qui prend de 10 à 15 min par échantillon. Pour pallier à cette lenteur d'acquisition, les spectromètres FT-IR ont été développés, dont la pièce essentielle est l'interféromètre – souvent de type Michelson (1891) – qui permet la mesure de toutes les fréquences simultanément.

3.a. SPECTROMETRES A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

Le principe d'un spectromètre FTIR et de l'interféromètre de Michelson sont illustrés Fig. 5 et Fig. 6. Le rayonnement issu de la source infrarouge vient frapper la séparatrice semi-transparente à l'IR (ici la séparatrice est en KBr) qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile qui introduit une différence de trajet variable δ , puis sont recombinaison sur la séparatrice. Lors de la recombinaison des deux faisceaux, la différence de phase créée entraîne une interférence, constructive ou destructive selon la différence des longueurs de trajet. Le faisceau recombinaison traverse ensuite l'échantillon avant d'aller vers le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. Le signal en sortie du détecteur est traduit sous forme d'un interférogramme :

$$I = F(\delta) \quad (\text{Eq. 8})$$

Cet interférogramme est composé de milliers de points (fonction de la position du miroir mobile) qui possèdent une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. Ces données sont ensuite traitées mathématiquement par une transformée de Fourier à l'aide d'un ordinateur. On obtient ainsi la représentation classique du spectre :

$$I = F(\sigma) \quad (\text{Eq. 9})$$

Pour obtenir un spectre d'un échantillon, on enregistre deux spectres des intensités transmises : l'un sans échantillon, que l'on appelle *background* (fond d'absorption), qui correspond au « blanc » ou « zéro » du signal, et l'autre avec échantillon. Le spectre de l'échantillon sera obtenu par comparaison des deux spectres précédents en % de T (transmittance) ou en absorbance :

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (\text{Eq. 10})$$

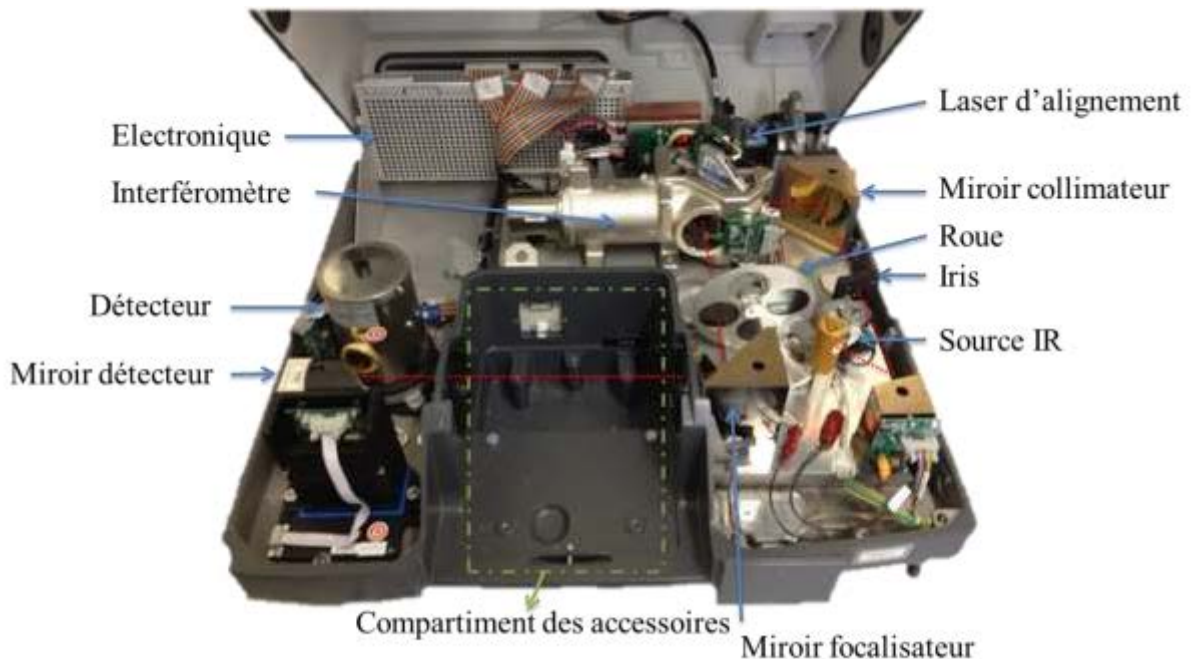


Fig. 5 Spectromètre FT-IR utilisé dans cette étude

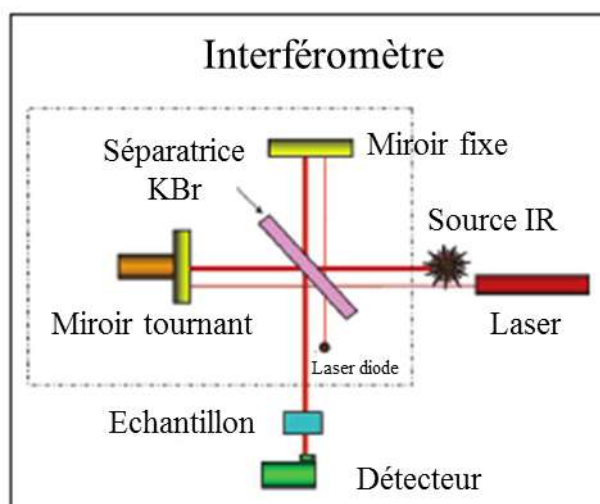


Fig. 6 Interféromètre de Michelson

Le spectromètre que nous utilisons est un Nicolet 6700 de chez Thermo Fischer Scientific (Fig. 5) avec un détecteur à semi-conducteur constitué d'un alliage de mercure cadmium tellure (MCT) refroidi à l'azote liquide (77 K). Différents accessoires peuvent être utilisés avec ce système, et notamment ceux permettant de réaliser des mesures en transmission et en réflexion totale atténuée (ATR).

3.b. LA TRANSMISSION

Lorsqu'un rayonnement incident d'intensité I_0 pénètre dans un échantillon absorbant dans l'IR son intensité est égale à I de l'autre côté de l'échantillon et suit la loi de Beer-Lambert (Fig. 7). On définit alors la transmittance $T = I/I_0$ que l'on exprime en %, l'absorbance est donc définie par $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$.

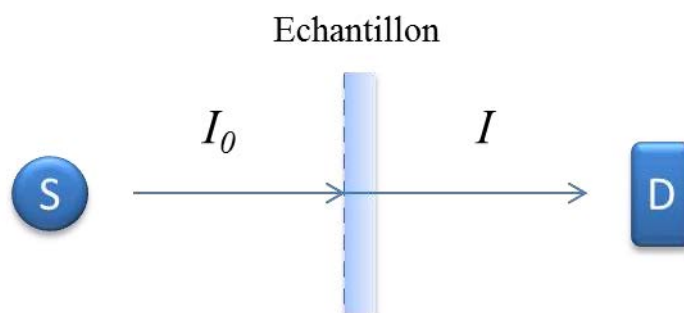


Fig. 7 Principe de la transmission (S = source, D = détecteur)

Pour ce mode de mesure, il est nécessaire d'utiliser un support transparent en infrarouge tel que le bromure de potassium (KBr), le sélénure de zinc (ZnSe) ou encore le fluorure de calcium (CaF_2), le fluorure de baryum (BaF_2) et le germanium (Ge).

Dans le cas de l'analyse d'un solide, on en disperse quelques milligrammes dans un milieu qui joue le rôle de matrice, comme le Nujol (huile de paraffine), que l'on dépose entre deux fenêtres du support choisit (par exemple de ZnSe). Ou bien directement dans du KBr que l'on

broie avec le solide pour ensuite le comprimer sous forme d'une petite pastille à l'aide d'une presse. Cette méthode d'analyse n'est possible que si le solide peut être réduit en poudre fine et n'est pas opaque à l'IR, avec le risque de la création d'interactions parasites avec la matrice. Une méthode alternative à ce procédé est l'ATR.

3.c. ATR-IR

3.c.i PRINCIPE

Le principe de l'ATR (illustré Fig. 8) consiste à faire subir au faisceau IR une ou plusieurs réflexions à l'interface entre un matériau transparent dans l'IR, ayant un indice de réfraction élevé (n_1), et l'échantillon en contact direct avec le cristal, ayant un indice de réfraction inférieur à celui du cristal : $n_1 > n_2$. A chaque fois que le rayon IR arrive à la surface d'un milieu dont l'indice de réfraction est différent (i.e. l'échantillon), il subit une réflexion atténuée car une partie de l'énergie est dispersée dans les premiers microns de l'échantillon. On appelle ce phénomène, la création d'une *onde évanescente*. Il a lieu si l'angle d'incidence θ est supérieur à l'angle « critique », qui correspond à l'angle pour lequel le signal n'est plus réfléchi par le cristal et dépend des indices de réfractions des deux milieux :

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{Eq. 11})$$

Généralement l'angle d'incidence en ATR est de 45° .

La profondeur de pénétration d_p de l'onde évanescente peut s'exprimer en fonction de la longueur d'onde λ , des indices de réfractions et de l'angle d'incidence selon l'équation :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{(\sin^2 \theta - (\frac{n_2}{n_1})^2)}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Ainsi d_p augmente vers les bas nombres d'onde ($< 2000 \text{ cm}^{-1}$), ce qui se traduit par une augmentation de l'intensité du signal. Plus l'indice de réfraction du cristal est élevé moins la profondeur de pénétration du signal est importante.

3.c.ii CRISTAL

La liste des principaux matériaux utilisés pour le cristal ATR avec leurs principales caractéristiques est présentée Tableau 1 : ^{5,6}

Le choix du cristal dépend de l'application. Dans le cas d'une utilisation *in situ*, à l'interface solide-solution, deux paramètres sont à prendre en compte pour le matériau :

- la résistance au pH ($3 < pH < 12$),
- une plage de nombre d'onde la plus grande possible.

Pour répondre à cette problématique nous avons choisi de travailler avec un cristal horizontal de type ZnSe recouvert d'une couche de diamant (Smart MIRacle de chez PIKE) permettant une réflexion.

Tableau 1 Propriétés des matériaux utilisés comme cristaux ATR ^{5,6}

Matériau	Plage de nombre d'onde (cm ⁻¹)	<i>n</i>	Propriétés
Ge	5000-850	4,0	Fragile, dur, sensible à la température. Résiste aux acides dilués et aux bases
ZnSe	5000-650	2,41	Fragile, dur. Attaqué par les acides et les bases fortes.
Diamant	4500-2500/1800-33	2,4	Très dur, inerte. Résiste pH 1-14. Souvent utilisés comme film protecteur du ZnSe.
AMTIR *	5000-800	2,5	Fragile. Attaqué par les bases fortes.

*AMTIR= matériaux amorphe transmettant les rayonnements IR

3.c.iii IN SITU

Lorsque l'on cherche à analyser une solution ou une poudre, il suffit d'en déposer une petite quantité sur le cristal (une goutte ou quelques µg), et de presser l'échantillon avec une presse dans le cas d'une poudre, après un *background* à l'air ou sur le solvant pour obtenir un spectre. Dans le cas d'une expérience de sorption *in situ* la méthode d'acquisition est plus complexe et nécessite plus de préparation.

La Fig. 8 présente le schéma du principe de l'ATR en mode *in situ*. Le solide est directement déposé sur le cristal à l'aide d'une goutte de 1µL d'une suspension du solide séchée sous un léger flux d'azote. Cette procédure est répétée 3 fois et on obtient ainsi un dépôt plus ou moins homogène du substrat. Un *background* du solide est effectué avec une goutte d'eau déposée au-dessus, permettant de s'affranchir des bandes trop absorbantes de l'eau.

A l'aide d'une cellule à circulation et d'une pompe péristaltique (vitesse de 1 mL/min), la solution est amenée directement sur le dépôt, ce qui permet de changer en temps réel les conditions expérimentales telles que la concentration, le pH ou encore la force ionique.

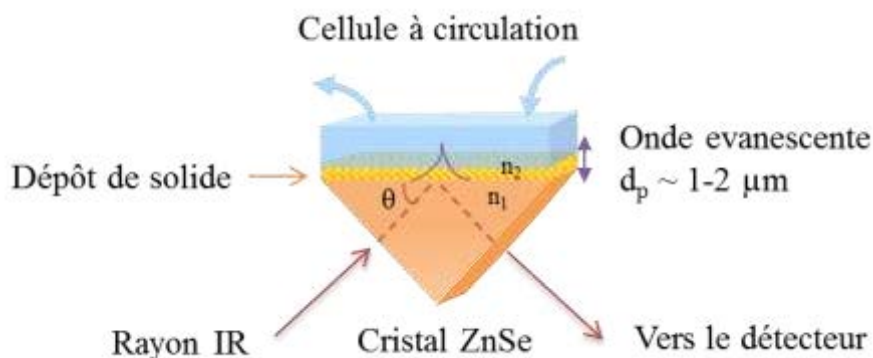


Fig. 8 Schéma du principe de l'ATR en mode *in situ*

Dans une procédure standard, le substrat est d'abord conditionné avec une solution ne contenant pas l'espèce à adsorber. Après 30 minutes à 2 heures de stabilisation (selon le solide déposé) un nouveau *background* est effectué et l'expérience d'adsorption peut commencer. On ajoute ensuite la quantité désirée d'ions à adsorber directement dans la solution circulante. Les spectres IR sont acquis en quelques minutes (2:37 mn, pour 256 scans) ce qui permet de suivre directement l'évolution de la sorption sur le substrat. On considère que le système est à l'état d'équilibre lorsque qu'il y a moins de 5 % de variation de l'aire et de l'intensité des bandes entre deux spectres en 5 min. Afin d'éviter toute contamination avec le CO_2 de l'atmosphère et la sorption d'ions $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ sur les substrats, les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Le montage expérimental est présenté Fig. 9.

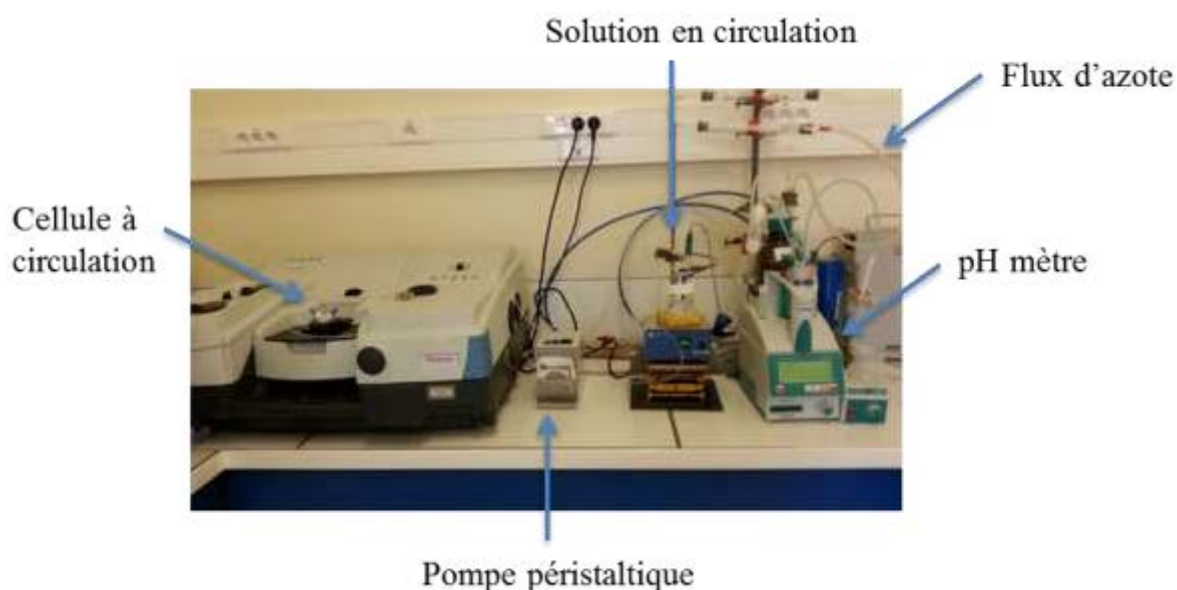


Fig. 9 Montage expérimental

Globalement deux types d'expériences de sorption ont été effectués pour chaque substrat :

- concentration en adsorbat fixe avec variation de pH,
- pH fixe et augmentation de la concentration en adsorbat,

avec une force ionique constante fixée par $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$, et le pH réglé avec des solutions de HCl et de NaOH .

Cette technique est de plus en plus utilisée pour la compréhension des phénomènes d'adsorption de composés d'intérêts environnemental (arsenate, sulfate, phosphate, Pb , U ...), à l'interface solide-solution, sur de nombreux substrats tels que les argiles, les oxydes de fer ou de titane.⁷⁻²⁰

Ainsi, Hug⁸ a montré par cette méthode que les ions sulfate s'adsorbent fortement par un complexe monodentate, sur la surface de l'hématite dans une solution acide, alors que dans une solution basique ces ions ont tendance à former des complexes en sphère externe (des liaisons électrostatiques ou hydrogène) sur la plupart des surfaces d'oxyde métalliques.¹⁹ Winjja et Schulthess¹⁵ ont pu observer que la sorption de ces ions était bien plus efficace sur

les oxydes de fer que sur ceux d'aluminium et qu'un mélange de complexe de sphère interne et externe était observé sur ces deux oxydes à $\text{pH} < 6$. Les ions sulfate ne se sorbent donc pas de la même manière selon les conditions expérimentales et selon le substrat.

Dans le cas des ions phosphate le complexe de sphère interne est différent selon le substrat utilisé. Ainsi Gong ¹⁶ a trouvé un mélange de complexe en sphère externe et de complexe bidentate sur la surface de TiO_2 , alors que Elzinga et Sparks ¹⁰ ont observé la formation d'un complexe de type monodentate sur l'hématite.

De la même manière des études se sont intéressées aux espèces U(VI) en solution et lors de leur sorption sur des oxydes. En effet, l'ATR en mode *in situ* peut servir directement comme outil d'analyse des ions en solution si la concentration en ions est suffisante pour être détectée. Müller et al ¹³ s'en sont servi pour étudier la spéciation des ions U(VI) en solution à différents pH et concentration pour ensuite s'intéresser à leur sorption sur des oxydes de titane. ²⁰

4. TRAITEMENT DES SPECTRES

Les spectres ont été enregistrés avec le logiciel OMNIC en absorbance avec une résolution de 4 cm^{-1} et 256 scans. La table de positions des bandes de vibrations des principaux groupes fonctionnels et des composés inorganiques utilisés dans ce travail de thèse dans le moyen IR est présentée en Annexe A.

Le traitement et la décomposition des spectres ont été effectués avec OriginPro 8.6. Les bandes ont été décomposées avec des pics Gaussien et une ligne de base linéaire effectuée par interpolation. La ligne de base est la même entre chaque spectre d'une même expérience. D'autres fonctions ont été testées (Lorentzienne ou Voigt) mais n'ont pas mené à un meilleur ajustement des bandes. Les spectres ont été décomposés avec le minimum de pics permettant d'ajuster l'ensemble des spectres d'une même expérience et d'observer l'évolution des bandes au cours de l'expérience (aire, largeur à mi-hauteur et position). La décomposition est considérée comme étant correcte lorsque le coefficient $R^2 = 0,99$ au minimum.

II MODELISATION

1. INTRODUCTION

Afin d'atteindre une compréhension fine des systèmes à l'échelle atomique, et notamment dans le cas de l'adsorption de surface, une approche quantique est assez pertinente et permet ainsi la confrontation avec des données expérimentales.

Cependant, dans un système à plusieurs corps en interaction, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas simple et nécessite d'imposer certaines approximations. Il existe deux grandes écoles des méthodes, les méthodes Hartree-Fock (HF) ²¹ et post-Hartree-Fock basées sur les fonctions d'onde et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT

acronyme pour *Density Functional Theory*) basée sur la densité électronique. Cette dernière permet de résoudre en un temps raisonnable des systèmes comportant plusieurs centaines d'atomes.

Dans le cadre de cette partie, nous allons dans un premier temps faire un bref rappel des notions de théorie quantique afin de présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le logiciel *ab initio* VASP utilisé lors de cette thèse pour les calculs sera présenté ensuite et nous introduirons la méthode de calcul des spectres vibrationnels et de leurs intensités.

2. LES BASES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

2.a. RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER

L'équation de Schrödinger décrit le comportement de systèmes constitués de particules élémentaires, les électrons et noyaux.

$$H\Psi = \left[-\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{Eq. 13})$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde et E son énergie. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des n électrons et des N noyaux atomiques. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interactions : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, l'équation est trop complexe pour pouvoir être résolue et nécessite d'être simplifiée.

2.b. L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau est beaucoup plus importante que celle d'un électron. Ainsi la vitesse de déplacement des noyaux est négligeable par rapport à celle des électrons. On peut donc considérer que les noyaux sont immobiles, ce qui simplifie l'équation : l'interaction noyau-noyau devient une constante et l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer.²²

L'expression à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{Eq. 14})$$

Ou d'une manière plus simplifiée avec T l'opérateur énergie cinétique, V le potentiel externe ressenti par les électrons et U , le potentiel d'interaction électron-électron :

$$H\Psi = [T + V + U]\Psi = E\Psi \quad (\text{Eq. 15})$$

Malgré cette approximation, la résolution de l'équation pour un système poly-électronique reste difficile à obtenir. De nouvelles théories ont donc été proposées dont la théorie de la fonctionnelle de la densité qui propose de résoudre l'équation en partant de la densité électronique.

3. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

3.a. THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN

La DFT repose sur le théorème que l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique ρ , correspondant à la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume, démontré par Hohenberg et Kohn en 1964 sous la forme de deux théorèmes.²³

D'après le premier théorème, le potentiel externe V est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ de la particule dans son état fondamental. L'énergie est donnée par :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr \quad (\text{Eq. 16})$$

Où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho]$, est une fonctionnelle universelle puisqu'elle n'est associée à aucun potentiel extérieur. Cela signifie que l'on peut déterminer les propriétés du système si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

Le second théorème montre que le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental tel que : $E[\rho] \geq E[\rho_0]$. En conclusion, l'énergie du système atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Le problème qui se pose alors est la formulation de la fonctionnelle universelle F_{HK} , et en particulier de l'expression de l'énergie cinétique T .

3.b. L'APPROCHE DE KOHN ET SHAM

Kohn et Sham ont introduit la notion d'un terme fictif d'électron sans interaction de même densité $\rho(r)$ que le système d'électron en interaction.²⁴ En se basant sur ce système fictif, il devient possible de donner l'expression exacte de l'énergie cinétique. En effet, l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle U de n électrons sont scindées en deux parties : une partie classique et l'autre non classique. Ainsi, seules les parties non classiques ne sont pas connues que l'on peut regrouper dans une grandeur appelée énergie d'échange et de corrélation E_{xc} :

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + (T - T_0 + U - J)[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{Eq. 17})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et J l'énergie d'interaction coulombienne entre les différents électrons. L'énergie totale du système devient alors la somme de l'énergie cinétique de particules indépendantes et d'un terme dépendant d'un potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff} = V + \int \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{Eq. 18})$$

Cette reformulation permet de définir un hamiltonien monoélectronique et d'écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{Eq. 19})$$

La densité exacte peut être déterminée part :

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (\text{Eq. 20})$$

Du fait de leur indépendance, ces trois équations peuvent être résolues par un calcul auto-cohérent si l'on arrive à déterminer E_{xc} . Malheureusement, ce terme reste difficile à calculer pour un système complexe.

3.c. LES FONCTIONNELLES

Pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation, il existe plusieurs approximations possibles :

- l'approximation de la densité locale (LDA : *Local Density Approximation*),
- l'approximation du gradient généralisé (GGA : *Generalized Gradient Approximation*).

3.c.i L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA)²⁵ consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{Eq. 21})$$

Où ε_{xc} correspond à l'énergie d'échange et de corrélation par particule pour un gaz d'électrons uniforme de densité ρ .

L'inhomogénéité de la densité électronique n'est pas prise en compte et ce qui fait que cette approximation est une approximation locale. Elle donne de bons résultats pour décrire des atomes ou des molécules mais ne convient pas pour décrire des systèmes contenant des fortes délocalisations électroniques.

3.c.ii L'APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA)²⁶ corrige la description des effets d'échange et de corrélation en introduisant le gradient de la densité. Ce gradient permet de prendre en compte la variation de densité au voisinage de chaque point et donc d'ajouter des éléments non locaux.

Dans cette thèse nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé.

3.d. DFT+U

Le principe de la méthode DFT+U est de traiter les interactions entre électrons locaux avec un facteur correctif puisqu'elles ne sont pas correctement décrites par les méthodes LDA et GGA et donnent des résultats incorrects pour des systèmes à fortes corrélations électroniques, comme par exemple les oxydes de métaux de transition dont les couches d et f sont incomplètes. La méthode DFT+U permet d'obtenir des résultats corrects pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (GAP) et également le moment magnétique.

Dudarev et al²⁷ ont proposé l'expression suivante pour l'énergie totale du système calculée en DFT+U :

$$E^{DFT+U}[\rho] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{a,I} \frac{U_I - J_I}{2} (n_I - n_I^2) \quad (\text{Eq. 22})$$

Avec $E^{DFT}[\rho]$ l'énergie du système calculé par la méthode DFT standard corrigée par le second terme. Le paramètre U_I décrit le surcôt énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I , le paramètre J_I correspond à une énergie d'échange, et n_I est un nombre d'occupation des électrons sur les orbitales localisées obtenu par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total.

3.e. THEOREME DE BLOCH ET BASE A ONDE PLANE

Lorsque le système considéré est périodique, le théorème de Bloch s'applique. La notion de périodicité simplifie grandement la représentation puisqu'elle permet de passer de la description d'un système de taille infinie à celle d'une maille élémentaire ou primitive de taille finie. L'étude peut donc se limiter à une zone réduite de l'espace, définie par les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} .

Le théorème de Bloch dit que la fonction d'onde d'un électron dans un système périodique $\Psi(\vec{r})$ peut s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction périodique $\tau(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal et d'une onde plane :

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \tau(\vec{r}) \quad (\text{Eq. 23})$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde du réseau réciproque défini dans la première zone de Brillouin. Ainsi, la résolution des équations de Kohn et Sham se fera pour un échantillonnage de points k , vecteur général à l'intérieur de la maille réciproque, rendant compte de la symétrie de la première zone de Brillouin. Le nombre de points k correspond au nombre de mailles dans le cristal.

Pour déterminer la fonction d'onde du réseau réciproque, il faut la décomposer en ondes planes (PW : *Plane Wave*) à l'aide de la série de Fourier :

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}} C(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r})} \quad (\text{Eq. 24})$$

Avec $C(\vec{k})$ les coefficients du développement et Ω le volume de la maille primitive.

Pour que la description de la fonction d'onde soit exacte, il faut considérer un nombre infini de fonctions de base or il n'est pas possible de traiter numériquement cette description. On peut cependant tronquer le développement afin de rendre possible le calcul en choisissant une énergie de coupure E_{cut} (ou le *cutoff* d'énergie cinétique). Plus cette énergie de coupure sera élevée et plus la base à onde plane sera complète et donc le calcul des fonctions d'onde sera précis. Seules les ondes planes avec une énergie inférieure à la valeur de l'énergie de coupure sont conservées :

$$\frac{\hbar^2}{2m} (|\vec{k} + \vec{g}|)^2 < E_{cut} \quad (\text{Eq. 25})$$

Le choix de l'énergie de coupure dépendra donc d'un compromis entre la précision et le coût en temps de calcul.

3.f. PSEUDOPOTENTIELS

Dans un composé solide, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques puisque les électrons de cœur restent localisés près du noyau et sont donc très peu sensibles à l'environnement. La méthode des pseudopotentiels considère que ces électrons de cœur sont « gelés » près du noyau,²⁸ ce qui réduit la taille du calcul puisque l'on remplace les orbitales de cœur par un potentiel analytique.

Il existe différents types de pseudopotentiels dont la méthode développée par Peter Blöchl :²⁹ PAW (*Projector Augmented-Wave method*) ou combinaisons de pseudopotentiels et d'ondes augmentées linéarisées que nous avons utilisé dans ce travail de thèse.

4. VASP

4.a. PRINCIPE

Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel VASP – *Vienna Ab initio Simulation Package*,^{30,31} code de calcul basé sur la DFT pour l'étude des structures électroniques de systèmes périodiques. Ce logiciel permet de résoudre les équations de Kohn-Sham de manière itérative et auto-cohérente (Fig. 10) à l'aide des différentes approximations de la fonctionnelle. Nous avons choisi d'utiliser l'approximation du gradient généralisé (GGA) et un pseudopotentiel PAW.



Fig. 10 Principe du cycle auto-cohérent de VASP

Ainsi pour chaque configuration atomique étudiée, une relaxation atomique et électronique des atomes du système est effectuée pour obtenir les positions d'équilibre satisfaisant au critère de convergence suivant le théorème d'Hellmann Feynman.³²

4.b. POINTS K

La méthode d'échantillonnage de l'espace réciproque la plus répandue est celle de Monkhorst-Pack.³³ Elle permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie. Les points k appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, dans le cas d'une cellule très petite, le réseau réciproque sera grand et donc le nombre de points k nécessaires pour un bon échantillonnage doit être élevé. A l'inverse, si on augmente la taille de cellule le nombre de points k doit diminuer. De plus, le nombre de points k doit être proportionnel entre chaque direction de l'espace. C'est-à-dire, si l'une des directions de la maille est deux fois plus grande que les autres, il faudra deux fois moins de points k pour l'échantillonner et avoir une répartition spatiale des points k la plus uniforme possible.

4.c. LES FORCES DE VAN DER WAALS

Les forces de Van der Waals occupent une place importante des interactions qui ont lieu à l'interface solide/liquide, ou dans les solides lamellaires. Ce sont des interactions relativement faibles par rapport aux liaisons chimiques mais elles ont un rôle important et notamment au niveau des surfaces, principalement sous formes de liaisons hydrogènes et électrostatiques. Ces effets étant purement non locaux, elles ne sont pas prises en compte dans le cadre de la DFT. Pour pouvoir en tenir compte, il est nécessaire d'apporter des corrections au système.

Dans VASP, il existe plusieurs méthodes pour tenir compte des forces dispersives dont la méthode proposée par Grimme³⁴ ou une méthode basée sur des fonctionnelles adaptées.³⁵ Dans la méthode de Grimme, un terme semi-empirique est introduit pour corriger les interactions dispersives. Dans notre étude, nous avons utilisé la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^{26,36} et ajouté le terme de Van der waals proposé par Grimme pour chaque élément pour les calculs de surface. Cette correction est implémentée dans VASP.

4.d. CALCUL DES SPECTRES VIBRATIONNELS

Les fréquences harmoniques des solides et des espèces adsorbées en surface ont été calculées après détermination de la matrice hessienne (matrice de la dérivée seconde de l'énergie selon les positions atomiques) par la théorie de la réponse linéaire (LR : *Linear response* également appelée DFPT : *Density Functional Perturbation Theory*).³⁷ Chaque atome est déplacé de son état d'équilibre dans les trois directions des coordonnées cartésiennes, les forces ainsi calculées permettent de déterminer la matrice. Les contributions anharmoniques étant du troisième ordre pour les forces et du quatrième pour l'énergie, elles sont considérées comme négligeables.³⁸ La méthode LR a été généralisée pour l'approche de pseudopotentiel de type PAW et implémentée dans le code VASP en 2006,³⁹ permettant d'effectuer des calculs vibrationnel en routine.

Les intensités des pics associés à chaque mode normal de vibrations sont estimées à partir de la dérivée du moment dipolaire pour chaque position atomique. Elles peuvent être exprimées en fonction des charges effectives de Born $Z_{\alpha\beta}^*$ et de leurs vecteurs propres vibrationnels normalisés $e_{\beta}(l)$ selon l'équation de Giannozzi et Baroni :^{37,40,41}

$$I = \sum_{\alpha} \left[\sum_l \sum_{\beta} Z_{\alpha\beta}^* e_{\beta}(l) \right]^2 \quad (\text{Eq. 26})$$

La charge effective de Born est définie comme la variation de polarisation dans une direction α provoquée par un déplacement d'un atome ou d'un ion dans une direction β .

Karháněk^{42,43} a récemment validé cette méthode de calcul des intensités pour le logiciel VASP, et trouve une très bonne corrélation entre les calculs théoriques et les données expérimentales sur des surfaces d'oxyde de nickel.

III LES IONS Mo(VI) ET W(VI)

1. INTRODUCTION

L'industrialisation et les activités humaines sont à l'origine de l'augmentation de la concentration des métaux lourds dans l'atmosphère, l'eau et les sols. ⁴⁴ Les sources de pollution industrielles principales pour ces éléments sont les industries métallurgiques, l'extraction de minerais, la combustion des énergies fossiles ou encore la production de ciment. Ces pollutions constituent une menace pour l'environnement, et particulièrement pour les eaux souterraines, grande part des réserves d'eau potable de notre planète.

Le molybdène est un métal utilisé dans les alliages et les aciers pour les rendre plus dur et résistant à la corrosion, c'est également un élément trace essentiel pour la plupart des organismes en participant à la fabrication de certains acide -aminés. Cependant, la barrière entre la carence et la toxicité est très faible (maximum autorisé par l'OMS dans l'eau potable = 0,07 mg/l) ^{45,46} et les activités minières ou métallurgiques peuvent mener à une augmentation de sa concentration dans les sols et les eaux. ⁴⁷⁻⁴⁹

Le tungstène est un métal possédant le plus haut point de fusion (3422 °C) de tous les métaux ce qui en fait un élément de choix pour la fabrication des pièces d'usures dans la métallurgie, l'industrie minière et pétrolière sous la forme de carbure de tungstène (WC) et de sous-carbure de tungstène (W₂C). Il est également utilisé dans la composition des munitions et autres matériaux à utilisation militaire, ou comme filaments des ampoules électriques ou encore dans des tubes cathodiques. Les polyanions du tungstène sont également utilisés dans de nombreux domaines comme la catalyse ou la médecine, notamment comme composants d'antiviraux ou d'inhibiteurs enzymatiques. ⁵⁰⁻⁵⁵ L'impact du tungstène sur l'environnement et la santé n'a pas encore été étudié en détail. Cependant, de récentes études ont déjà démontré que le tungstate et espèces associées comme les polyoxométalates (POMs) sont présents à de fortes concentrations dans certains sols, notamment dans les zones minières ou encore les champs de tirs, et, n'étant pas ou peu retenus, ils seraient transportés dans les nappes phréatiques. ⁵⁶⁻⁵⁸ La présence de tungstène dissout pourrait également être la cause d'un déclin de la biomasse dans les zones fortement touchées. ⁵⁹ De même, le tungstène dissous pourrait être un facteur de développement de cancers tel que la leucémie ainsi que d'autres problèmes de santé graves. ⁶⁰

Il devient donc important de mieux connaître les mécanismes de rétention de ses métaux par les sols, gouvernés principalement par des processus de surface et notamment à l'interface solide-liquide, afin de pouvoir prédire et interpréter le comportement de ces polluants dans l'environnement et concevoir un processus d'assainissement des sites contaminés. Les mécanismes importants mis en jeu dépendent fortement de la spéciation des complexes en solutions, et des phases solides mises en contact. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux oxydes de fer, composants importants de la couche terrestre et des particules rencontrés dans les eaux naturelles, ainsi qu'aux argiles anioniques fortement présentes dans

les cours d'eau et les eaux souterraines, ^{44,61} présentant chacun des atomes métalliques en position octaédriques.

Le but de cette partie est d'une part de présenter la spéciation de chacun des ions en solution et les spectres infrarouge correspondant, et d'autre part d'en déduire les différentes sorptions possibles sur ce type de surface.

2. SPECIATION EN SOLUTION

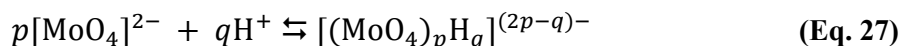
La spéciation chimique d'un élément est la distinction entre les différentes formes chimiques, ou espèces, de cet élément dans un environnement donné. On distingue ainsi les espèces dissoutes des espèces en phase solide, les complexes formés avec différents ligands ou encore les différents états d'oxydo-réduction. La spéciation est reliée au devenir des métaux lourds, sous état de trace ou non, dans les eaux et les sols.

Les éléments Mo(VI) et W(VI), de configuration électronique d^0 , existent sous la forme anionique tétraoxo $[\text{MoO}_4]^{2-}$ en milieu alcalin, appelé ions molybdate et tungstate respectivement. La spéciation de ces éléments devient complexe lorsque qu'il y a acidification du fait de la formation de formes polymériques en solution. ^{62,63} Il y a augmentation de la coordinence, qui passe de 4 à 6, accompagnée d'une forte condensation des polyanions, pouvant aller jusqu'à 12 dans le cas du tungstène, par un mécanisme d'oxolation. ⁶⁴ Les ions Mo(VI) atteignent rapidement l'équilibre en solution alors que les ions W(VI) évoluent plus lentement et quelques jours voire quelques mois sont nécessaires à température ambiante pour atteindre ces équilibres. Les espèces thermodynamiquement stables ne sont donc formées qu'après le passage par de nombreux intermédiaires.

2.a. LES IONS MO(VI)

2.a.i SPECIATION

Les équilibres thermodynamiques et la spéciation des ions Mo(VI) en solution ont été étudiés par Cruywagen et al. ^{65,66} L'acidification d'une solution de molybdate de sodium conduit à la formation de polyoxoanions selon l'équation suivante :



Le diagramme de spéciation de Mo(VI) à 0,1 M avec une force ionique (I) = 1 M a été tracé Fig. 11 à partir des expériences de titrage acide-base faites par Cruywagen et al. ⁶⁵

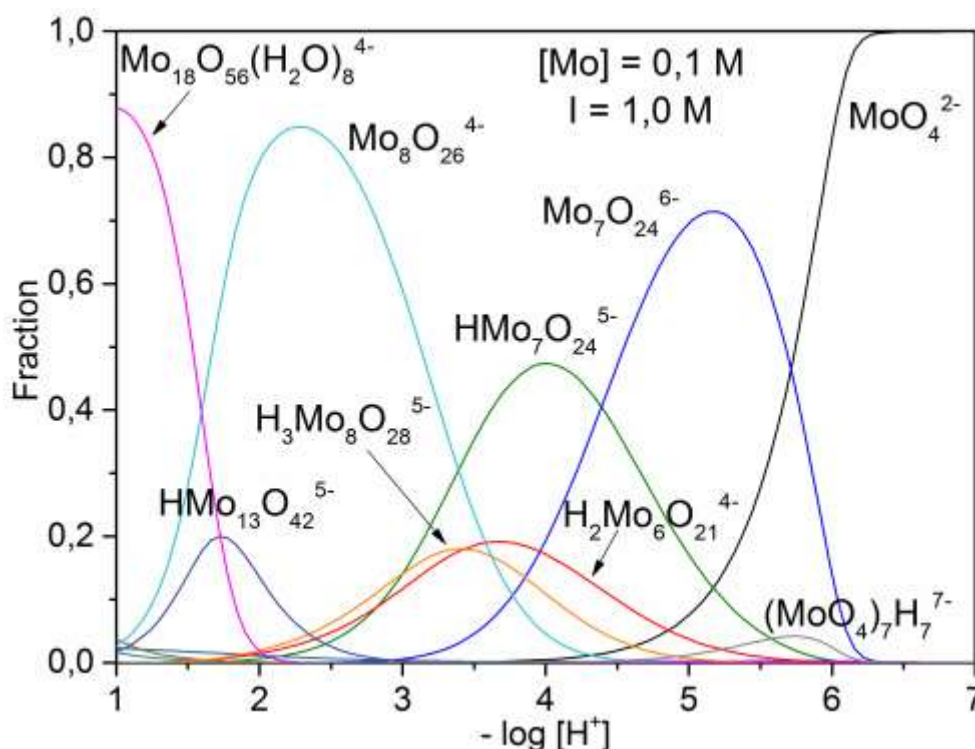
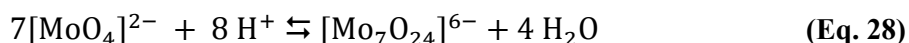
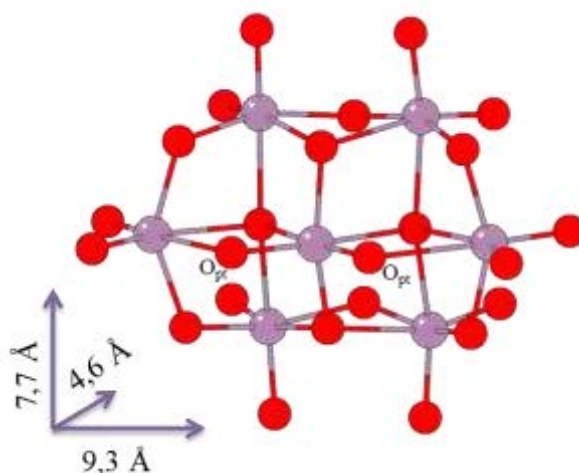


Fig. 11 Diagramme de spéciation de Mo(VI) à 0,1 M

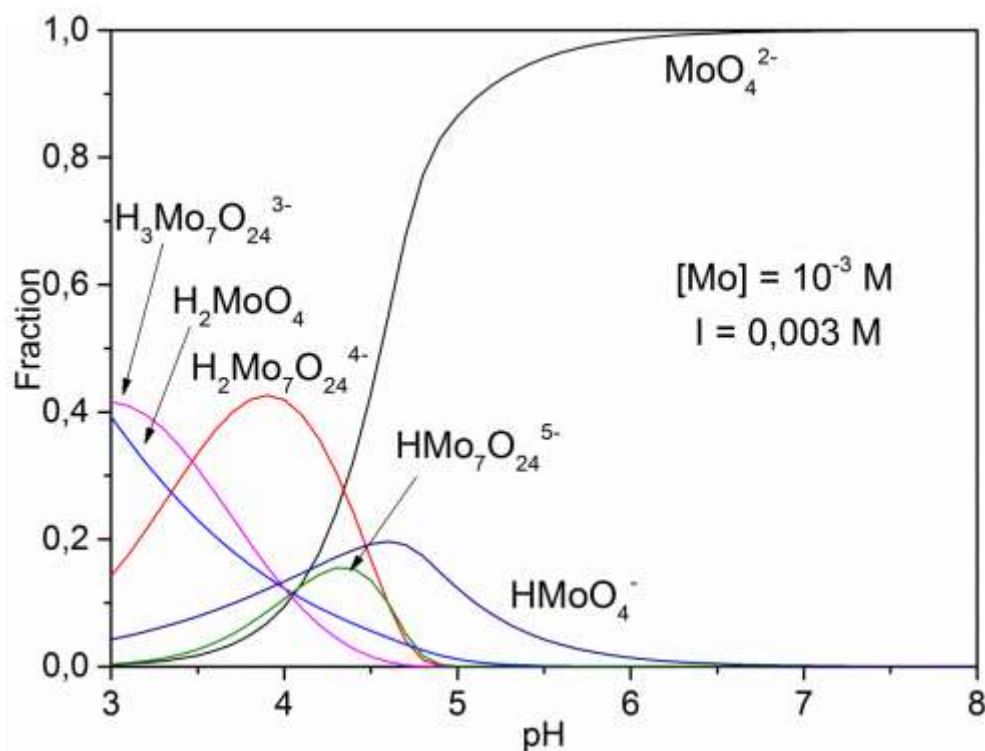
Ainsi, à $\text{pH} > 6,5$ c'est l'ion MoO_4^{2-} qui est l'espèce majoritaire en solution ($> 99\%$). Lors de l'acidification, les polyoxoanions deviennent majoritaires en solution avec l'ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, appelé heptamolybdate ou paramolybdate, construit avec sept octaèdres MoO_6 reliés entre eux par les arêtes avec des liaisons oxygène, ou pont oxo, et une symétrie C_{2v} dont la structure est représentée Fig. 12.⁶⁷ Du fait des liaisons π Mo-O, l'ion métallique n'est pas positionné au centre de l'octaèdre, ce qui induit une distorsion de la structure et la création de longueurs de liaison Mo-O différentes, dont les plus courtes (de l'ordre de 1,65 Å) sont dirigées vers l'extérieur de la structure. L'équilibre de formation peut s'écrire :



Entre pH 5 et 3, cette espèce coexiste avec son dérivé protoné $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$. A pH 3-2, l'ion $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ appelé octamolybdate est majoritaire. A des pH très acides (< 2), il y a formation de très gros polyanions tels que $\text{Mo}_{18}\text{O}_{56}(\text{H}_2\text{O})_8^{4-}$ qui cristallise en se condensant deux fois à plus forte concentration pour former $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8-}$.^{64,65}

Fig. 12 Structure du polyoxoanion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$

La force ionique et la concentration ont un très fort impact sur la spéciation en solution et notamment sur la stabilité des polyanions. A force ionique plus faible, les polyoxoanions sont beaucoup moins stables. Le même phénomène peut être observé lorsque l'on abaisse la concentration. De ce fait, les petits polyanions, comme les dimères ou les trimères, auront plus de chance de coexister en solution et on aura un abaissement du pH d'apparition de ces espèces. C'est ce que l'on peut observer sur la Fig. 13 qui présente le diagramme de spéciation du Mo(VI) à 10^{-3} M ($I = 0,003$ M, force ionique de Na_2MoO_4 en solution). L'ion molybdate est majoritaire en solution sur une large gamme de pH et ce n'est qu'à partir de pH 5 que les espèces polyanioniques apparaissent.

Fig. 13 Diagramme de spéciation de Mo(VI) avec une concentration totale de 10^{-3} M

2.a.ii SPECTRES EN SOLUTION

En connaissant les différentes espèces présentes en solution, grâce à la spéciation, on peut aisément attribuer les bandes infrarouges de chaque spectre expérimental. Jusqu'ici, cette méthode a été utilisée principalement sur des échantillons séchés d'une seule espèce de Mo(VI) autre que le monomère (2-Aminopyridinium heptamolybdate trihydrate).⁶⁸⁻⁷⁰ Dans la littérature, il n'existe qu'une seule étude des spectres infrarouge en solution des ions Mo(VI) datant de 1969⁷¹ alors qu'il en existe de nombreuses pour les spectres Raman et beaucoup plus récentes.⁷²⁻⁷⁴

Les spectres ATR-FTIR obtenus pour une solution de 1 M NaCl contenant 0,1 M de Mo(VI) en faisant varier directement le pH de 7,90 jusqu'à 2,46 sont présentés Fig. 14.

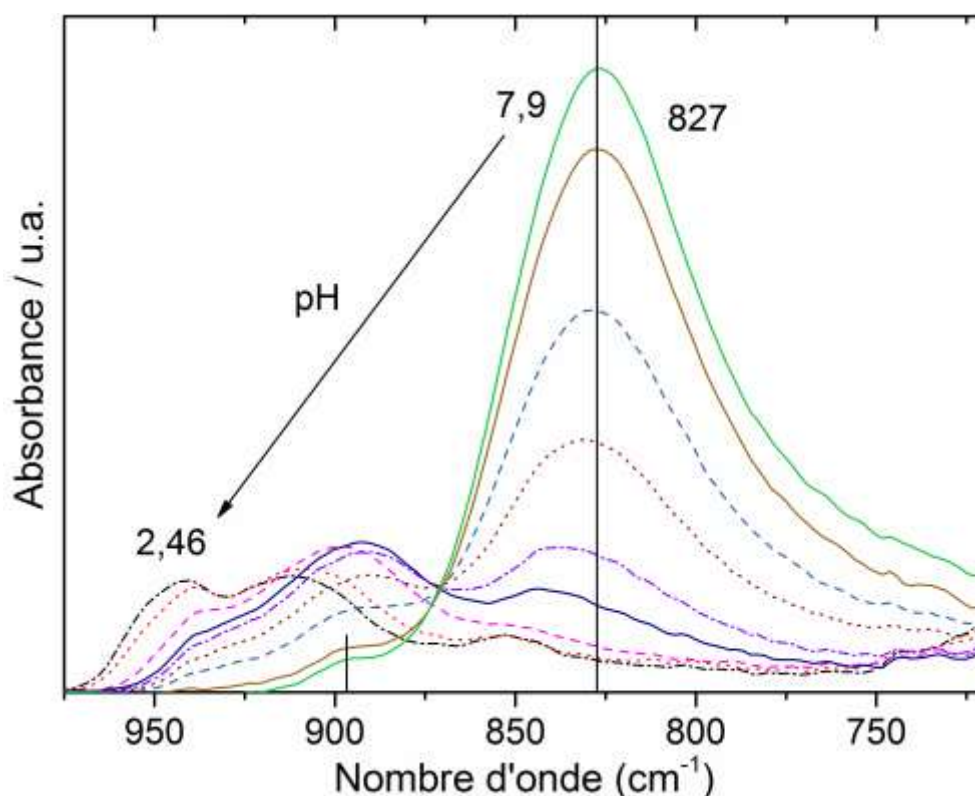


Fig. 14 Spectres ATR-FTIR des ions (poly)molybdate à 0,1 M en solution aqueuse (1 M NaCl) pour différents pH : 7,90, 5,93, 5,70, 5,47, 5,14, 4,85, 4,05, 3,06 et 2,46 du haut vers le bas

La bande à 827 cm^{-1} peut être attribuée au mode d'élongation asymétrique ν_3 de l'anion tétraédrique libre MoO_4^{2-} avec une symétrie T_d .² La vibration d'élongation symétrique ν_1 qui est visible en Raman à 896 cm^{-1} est présente sous la forme d'un léger épaulement dans le spectre infrarouge (spectre vert).

L'apparition de ces espèces polymériques est corrélée avec les changements significatifs observés sur les spectres infrarouge en dessous pH 5,93 (Fig. 14). La bande à 827 cm^{-1} diminue entre les pH 5,93 et 5,47, se décale de 7 cm^{-1} et ensuite disparaît à pH 4,05, alors qu'une nouvelle bande large, comprenant de nombreux pics, apparaît entre 880 et 960 cm^{-1} .

Les spectres ont été décomposés avec quatre pics gaussiens de manière à avoir une progression de l'évolution des pics au cours du pH et un coefficient de régression minimum

de $R^2 = 0,99$. Le Tableau 2 montre les résultats de la décomposition des spectres infrarouge des espèces Mo(VI) en solution à 0,1 M, illustrés Fig. 15. D'après le diagramme de spéciation (Fig. 11), les spectres infrarouges des trois polyoxoanion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ et $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ sont visibles à pH 5,14, 4,05 et 2,46 respectivement. Le spectre de l'ion octamolybdate est décalé vers les plus hauts nombres d'ondes avec une bande à 954 cm^{-1} et peut être attribué facilement alors que les ions paramolybdate ont des spectres relativement similaires. Le pic de l'ion molybdate masque le pic entre $848 - 854\text{ cm}^{-1}$, cette bande ne peut donc être détectée avant que le pic des ions MoO_4^{2-} ne devienne très faible, mais son impact sur les spectres restant limité il est difficile de les séparer. De plus, selon Courcot et Bridgeman,⁷⁰ cette bande contient la vibration Mo-O_{pt} (un atome d'oxygène pseudo-terminal relié à deux atomes de molybdène avec une liaison « longue » et l'autre « courte ») qui est beaucoup plus sensible à l'environnement chimique que les autres liaisons et peut donc se décaler plus que les autres pics. Les deux espèces paramolybdate possèdent également deux pics vers 895 et 935 cm^{-1} . En effet, si l'on regarde la Fig. 15 on peut voir que ces deux bandes diminuent avec la spéciation, c'est-à-dire qu'elles diminuent lorsque l'ion octamolybdate devient majoritaire en solution, corrélé avec l'apparition de la bande à 954 cm^{-1} . Ainsi les trois bandes 850, 895 et 935 cm^{-1} sont associées à l'ion heptamolybdate ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) et sa forme protonée.

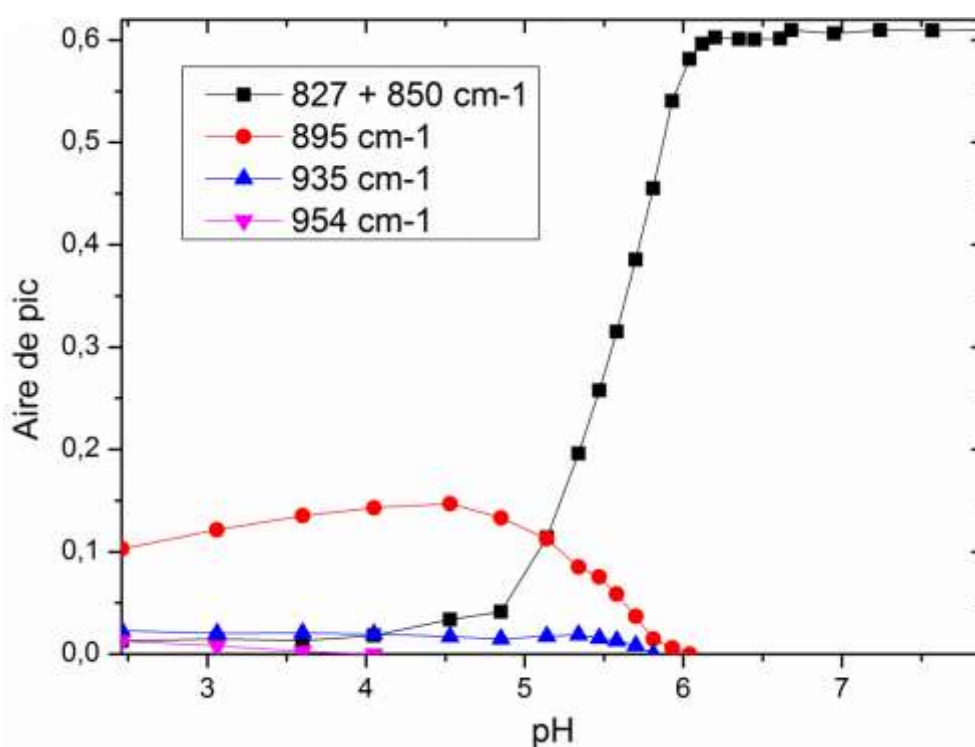


Fig. 15 Evolution des aires de pics en fonction du pH pour les pics gaussiens des ions Mo(VI) en solution à 0,1 M après décomposition

Tableau 2 Décomposition des spectres ATR-IR de Mo (VI) (0,1 M) en solution aqueuse (1 M NaCl)

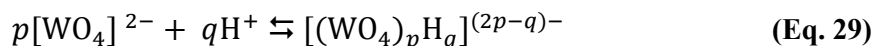
pH	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Aire (a.u.)	Pourcentage Aire	FWHM (cm ⁻¹)	Espèces Majoritaires
7,90	827,8	0,610	100%	50,9	MoO ₄ ²⁻
5,93	828,2	0,540	99%	51,3	MoO ₄ ²⁻
	898,2	0,006	1%	16,1	
5,70	829,2	0,385	90%	53,1	MoO ₄ ²⁻ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	895,8	0,037	9%	37,2	
	928,7	0,008	2%	26,5	
5,47	831,1	0,259	74%	54,9	MoO ₄ ²⁻ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	895,2	0,075	21%	38,0	
	930,4	0,016	5%	26,6	
5,14	835,2	0,114	47%	50,3	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	895,0	0,113	46%	44,1	
	933,3	0,018	7%	24,4	
4,85	839,9	0,041	22%	35,5	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	895,2	0,133	70%	49,3	
	938,5	0,015	8%	21,5	
4,05	848,3	0,018	10%	30,7	HMo ₇ O ₂₄ ⁵⁻
	900,3	0,143	79%	50,9	
	939,5	0,020	11%	20,7	
3,06	853,5	0,015	9%	28,2	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻
	909,5	0,122	74%	50,7	
	941,5	0,020	12%	16,9	
	954,1	0,008	5%	13,2	
2,46	854,6	0,129	48%	24,7	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻
	913,3	0,103	38%	47,3	
	942,8	0,023	9%	16,7	
	954,8	0,013	5%	13,8	

2.b. LES IONS W(VI)

2.b.i SPECIATION

Quelques études ont été menées sur la spéciation de W(VI) en solution mais celles-ci restent très controversées et le comportement des ions W(VI) est moins connue que celui de son homologue Mo(VI).^{64,66,75} L'acidification d'une solution de tungstate de sodium conduit

à la formation de différents polyoxoanions plus nombreux et souvent plus gros que ceux du molybdène, suivant l'équation générale :



Le diagramme de spéciation de W(VI) à 0,1 M a été tracé Fig. 16 à partir des données thermodynamiques obtenues par Cruywagen et al.^{66,75}

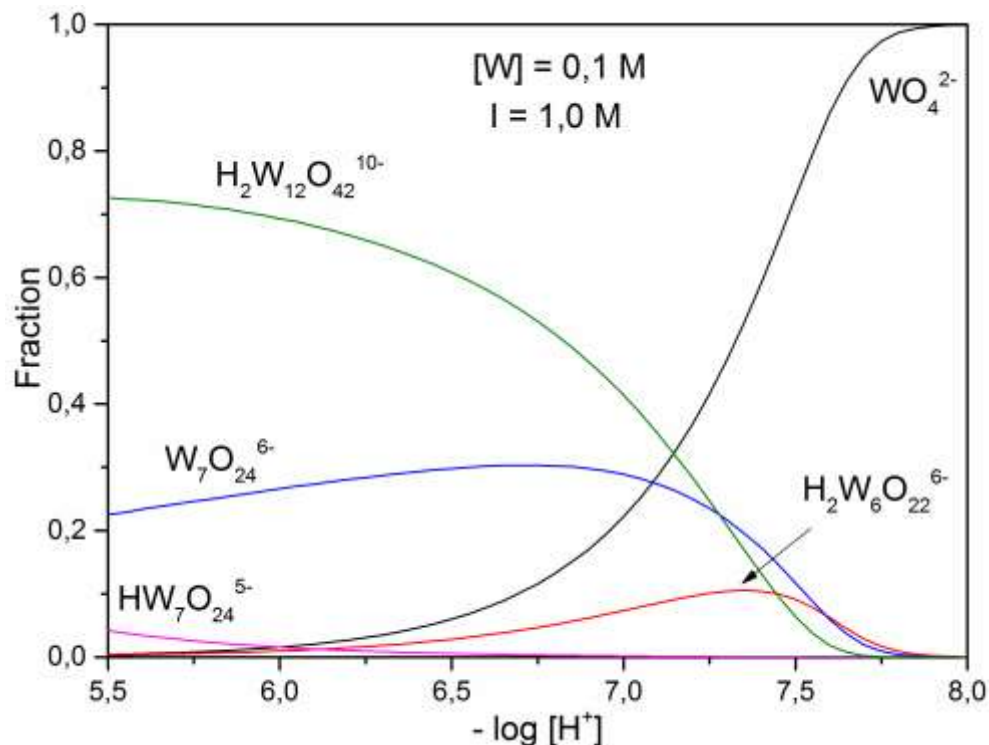
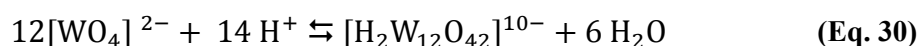


Fig. 16 Diagramme de spéciation de W(VI) à 0,1 M

C'est l'ion tungstate WO_4^{2-} qui est l'espèce majoritaire jusqu'à pH 7,8 (> 99 %). Les espèces polytungstate se forment à un pH plus élevé (pH 7,8) que les ions polymolybdate. Ainsi les ions polytungstate sont donc beaucoup plus stables en solution. En effet, le tungstène étant un métal beaucoup plus petit que le molybdène, il y a donc une bien meilleure relaxation des interactions et des liaisons, ce qui entraîne la possibilité de former des anions très gros en solution.

Il y a majoritairement deux polyoxoanions qui coexistent entre pH 7,8 et pH 5 : les ions paratungstate A et B ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ respectivement) mais seul le deuxième est thermodynamiquement stable :⁶⁴



L'ion paratungstate A ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) se condense de la même manière que l'ion heptamolybdate (Eq. 28) et possède la même structure et symétrie C_{2v} (Fig. 12) tandis que l'anion paratungstate B est beaucoup plus gros avec une symétrie plus faible C_1 . La structure de l'ion paratungstate B est représentée Fig. 17 d'après les paramètres cristallographiques de

Allmann. ⁷⁶ Le paratungstate ne se protone pas au moins jusqu'à pH 5,5 ⁷⁷ et se transforme lentement en paratungstate B.

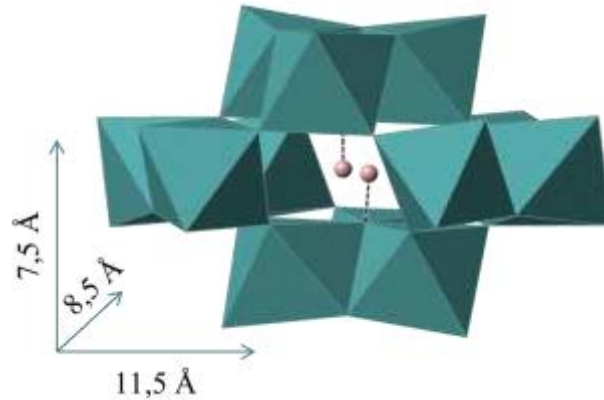
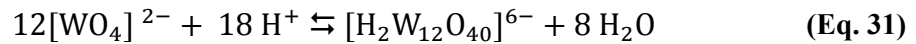


Fig. 17 Structure du polyanion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ paratungstate B

A des pH plus faibles, il se forme différents ions polyoxométalates dont la cinétique de formation est assez lente et complexe, tel que l'ion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ appelé α -métatungstate (structure de Keggin présentée Fig. 18) qui est le plus stable :



Le paratungstate B et l' α -métatungstate sont les deux anions les plus stables thermodynamiquement et cristallisent respectivement après un à deux jours à température ambiante et en quinze jours à 50°C.

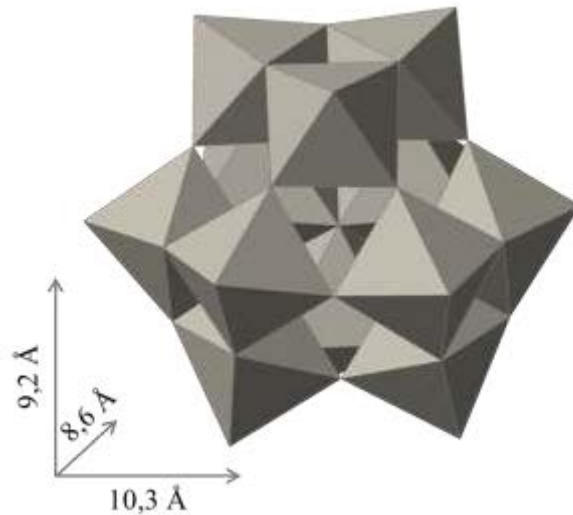


Fig. 18 Structure du polyanion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ α -métatungstate

Les atomes de tungstène se trouvent en coordination octaédrique distordue (WO_6) et se condensent douze fois pour former les polyanions. Leur structure comprend des groupes tritungstiques linéaires W_3O_{14} et cycliques W_3O_{13} reliés par les arêtes. Ces motifs sont connectés entre eux par les sommets et forment une cavité centrale où sont logés les protons.

Un abaissement de la concentration de tungstène en solution entraîne une diminution de la fraction des espèces chargées en faveur des ions moins chargés et moins gros. On observe donc une stabilisation de l'ion paratungstate A et l'apparition d'un dérivé protoné ($\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$) à 10^{-3} M (Fig. 19) tandis qu'une diminution significative de l'ion paratungstate B a lieu. Les espèces protonées du paratungstate A ne peuvent apparaître que lorsque la concentration est assez faible. En effet, ces espèces sont en compétition avec la formation du paratungstate B et ne peuvent donc se former que lorsque cet ion devient moins stable en solution.

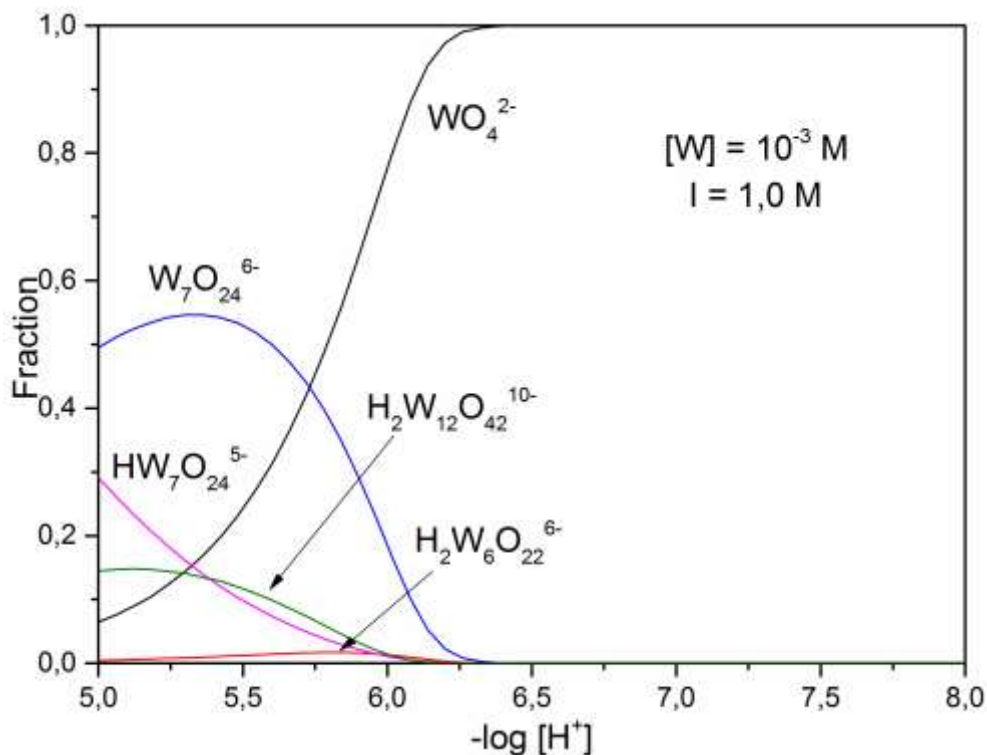


Fig. 19 Diagramme de spéciation de W(VI) à 0,001 M

2.b.ii SPECTRES EN SOLUTION

Les spectres ATR-FTIR obtenus pour une solution de 1 M NaCl contenant 0,1 M de W(VI) en faisant varier le pH de 9,65 à 5,12 sont présentés Fig. 20. Les deux premiers spectres effectués à pH 9,65 et 7,96 sont parfaitement identiques et superposables avec une bande à 827 cm^{-1} pouvant être attribuée au mode d'élongation asymétrique ν_3 de l'anion tétraédrique libre WO_4^{2-} avec une symétrie T_d .² Les ions tungstate ont exactement la même structure que les ions molybdate, ils ont donc un spectre similaire en solution. La vibration symétrique ν_1 situé à 931 cm^{-1} n'est pas visible sur les spectres infrarouges.

Tout comme avec les ions polymolybdate, on observe un changement caractéristique du spectre lorsque les anions polytungstate apparaissent en solution. La bande à 827 cm^{-1} diminue en même temps que la concentration des ions tungstate. Entre 860 et 970 cm^{-1} apparaissent plusieurs bandes qui augmentent avec la diminution du pH. Les pics principaux sont 897 , 911 et 948 cm^{-1} avec un léger épaulement à 962 cm^{-1} . Cependant, la spéciation est telle qu'il n'est pas possible de différencier les deux anions paratungstate en solution. En effet, les spectres obtenus sont composés d'un mélange des deux espèces ayant une structure

complètement différentes l'une de l'autre mais d'après le diagramme de spéciation (Fig. 16) le paratungstate A est toujours une espèce minoritaire dans la gamme de pH étudié, il n'est donc pas possible d'en extraire directement le spectre. Cependant, l'ion $W_7O_{24}^{6-}$ étant isostructural de l'ion heptamolybdate $Mo_7O_{24}^{6-}$,^{66,70,75,78} on s'attend à avoir un spectre similaire.

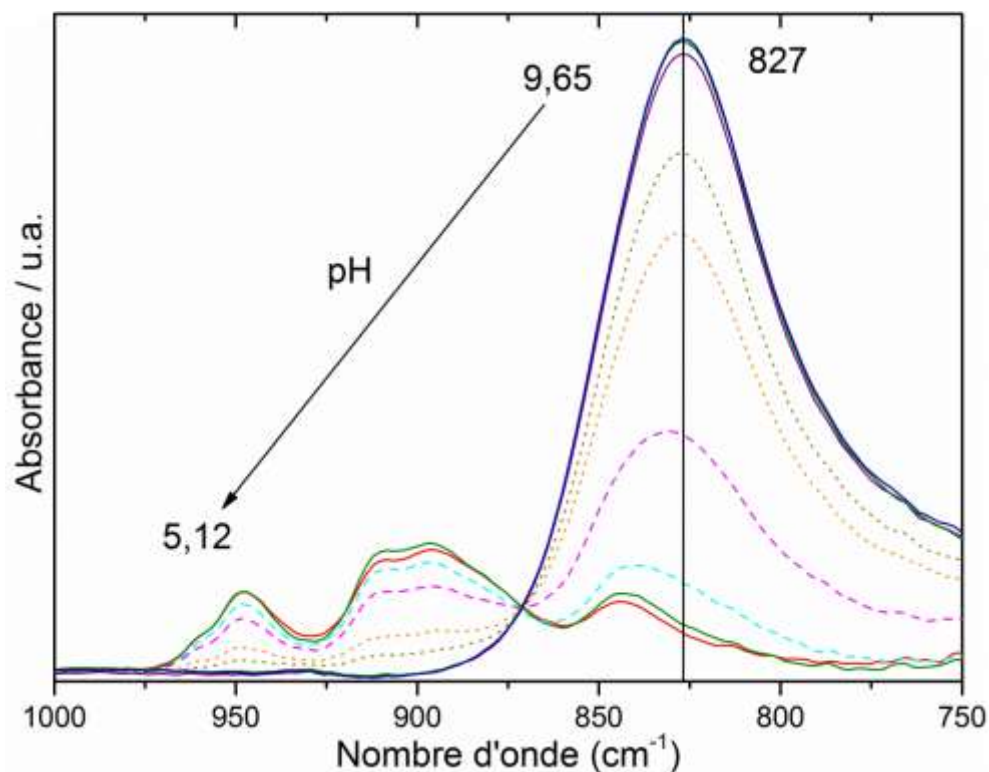


Fig. 20 Spectres ATR-FTIR des ions (poly)tungstate à 0,1M en solution aqueuse (1,0 M NaCl) pour différents pH : 9,65, 7,96, 7,65, 7,43, 7,31, 6,99, 6,49, 5,97, 5,12 du haut vers le bas

3. LA SORPTION

La sorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide, appelé adsorbant ou substrat. Le phénomène inverse de la sorption est appelé désorption, les molécules sorbées se détachent alors du substrat.⁴

La nature des interactions mis en jeu est différente selon le couple adsorbat/adsorbant et des conditions expérimentales. En effet, la sorption est fonction de l'état de surface des particules du substrat, c'est-à-dire de la présence des groupements hydroxylés, qui dépend directement de l'acidité de la solution. Le pH de la solution fixe donc à la fois la spéciation des espèces en solution et la charge de surface du substrat. Il existe plusieurs types d'interaction, selon la nature de la liaison établie entre l'ion sorbé et la surface, que l'on peut diviser en deux catégories : complexes de sphère externe et complexe de sphère interne.

3.a. SPHERE EXTERNE

Ce sont des interactions de nature électrostatique ou de Van der Waals, on parle aussi de physisorption. Les forces mises en jeu sont relativement faibles entre les ions et le substrat, ce qui rend ce phénomène rapide et réversible. Les anions se sorbent sur une surface lorsque celle-ci est chargée positivement ($\text{pH} < \text{PCN} - \text{Point de Charge Nulle}$). Ils peuvent également entrer dans une cavité ou un interfeuillet pour compenser la charge du substrat par un mécanisme d'échange d'ions, qui permet d'échanger un ion initialement présent dans la structure du substrat par un autre présent dans la solution ayant une meilleure affinité pour le composé (Fig. 21).

Dans ce type de sorption, il n'y a pas de modification de la sphère de coordination des anions sorbés et donc leurs structures et leurs géométries restent inchangées. Ainsi, on s'attend à ce que les spectres infrarouge de composés sorbés en sphère externe soient identiques à leur spectre en solution.

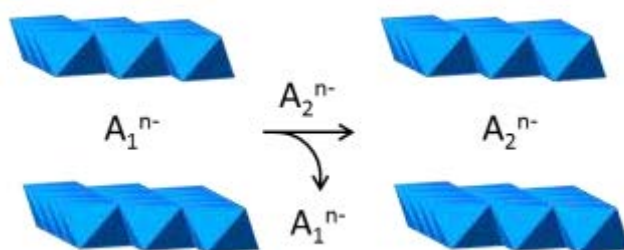


Fig. 21 Schéma d'un mécanisme d'échange anionique

3.b. SPHERE INTERNE

La sorption en sphère interne implique la formation de liaisons covalentes entre le substrat et la molécule. On parle d'un phénomène d'adsorption ou encore de chimisorption. L'adsorption reste sensible au pH avec un optimum qui diffère selon l'espèce adsorbée et la nature du substrat. Elle dépend également de la concentration en solution, de la force ionique et de la température.

Il existe de nombreuses géométries de complexes de sphère interne à la surface, et la principale difficulté reste de les identifier selon l'espèce adsorbée et le type de surface mise en jeu. Dans ce manuscrit, nous avons travaillé avec des surfaces d'(hydr)oxydes octaédriques. La géométrie d'adsorption dépend de l'orientation de cette surface et du nombre de liaisons covalentes formées avec le complexe adsorbé.

L'adsorption en monodentate correspond à la formation d'une liaison covalente et à l'adsorption par le sommet du complexe, la formation de deux liaisons covalentes est un bidentate sorbé par une arête ou un côté. Pour certains composés, il est possible d'avoir la formation de plus de liaisons avec la sorption par la face du complexe, soit un tridentate, mais ce type d'adsorption est plus rare. La distinction de l'adsorption se fait également par rapport à la surface du substrat. L'adsorption sera mononucléaire si le complexe n'est lié qu'à un seul

octaèdre métallique du substrat, binucléaire lorsqu'il est lié à deux octaèdres différents et trinucléaires avec trois. Dans le cas d'un monomère tétraédrique, tel que le molybdate ou le tungstate, il existe quatre possibilités d'adsorption en sphère interne sur une surface composée d'octaèdres métalliques illustrées par la Fig. 22.

Du fait de la création de ces liaisons covalentes, il y a une diminution de la symétrie du complexe impliquant un changement significatif des spectres infrarouge après l'adsorption, avec la levée de la dégénérescence de la bande asymétrique ν_3 et l'activation en infrarouge de la bande symétrique ν_1 . Ainsi, un complexe initialement T_d deviendra C_{3v} lors de sa sorption en monodentate et présentera deux bandes de sorption au lieu d'une, et un complexe C_{2v} (sorption en bidentate) présentera une levée complète de la dégénérescence des trois modes de vibrations asymétriques (Fig. 22).

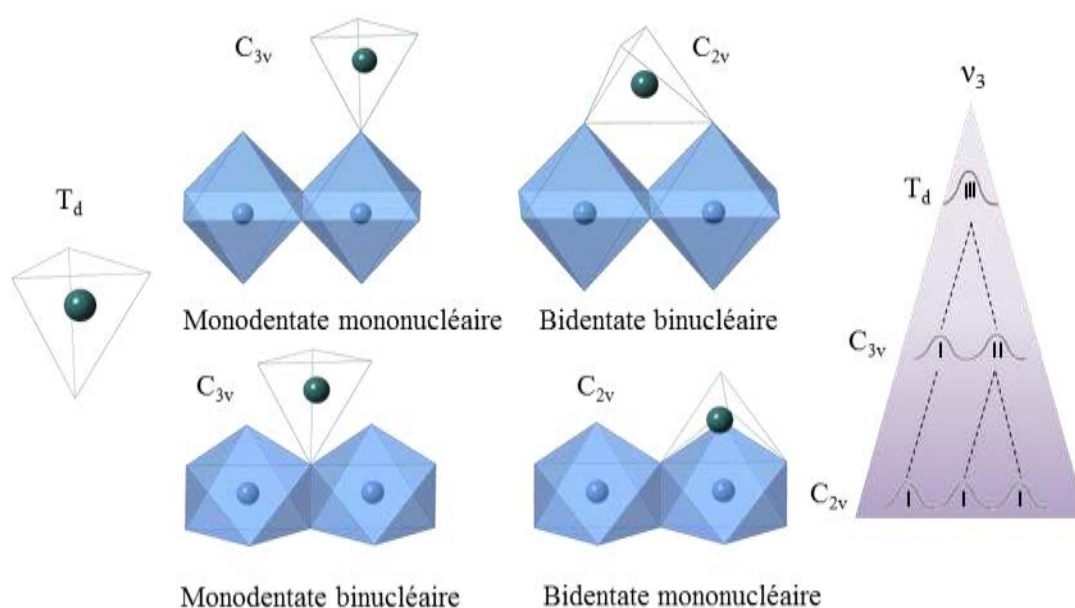


Fig. 22 Représentation schématique des géométries d'adsorption possible d'un complexe T_d sur une surface octaédrique et l'impact sur le spectre infrarouge.

S'il y a polymérisation à la surface ou adsorption d'un polymère, le spectre observé sera très complexe et présentera de nombreux pics différents des spectres des espèces polymériques en solution.

De nombreuses études, principalement du domaine de la catalyse, ont caractérisé la sorption des ions Mo(VI) sur des oxydes métalliques tels que : Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 et certains oxydes de fer, par spectroscopie infrarouge et Raman, permettant d'obtenir une bonne base de donnée de spectre de références, mais une seule s'est intéressée aux ions W(VI) sur la silice par spectroscopie Raman. Le Tableau 3 présente les données des bandes vibrationnelles lors de la sorption des ions Mo(VI) et W(VI) sur ces différents oxydes métalliques et les attributions données par les auteurs.

Tableau 3 Bandes vibrationnelles du Mo(VI) et W(VI) sous forme solide ou lors de la sorption sur des surfaces d'oxyde métallique et leur attribution

Référence	Echantillon	Bandes vibrationnelles (cm ⁻¹)						Attribution		
		1000		900		800				
Seguin et al (1995) ⁷⁹	MoO ₃	996-990 s		876 vs		820 vs, 818 s		v (O-Mo), v (O-Mo ₂)		
Chae et al (2003) ⁸⁰	MoO ₃	996				821		v (O-Mo), v (O-Mo ₂)		
Jezlorowski et Knozinger (1978) ⁸¹	8 wt % Mo-Al ₂ O ₃			939	921-914	900		Td MoO ₄ ²⁻		
	3 wt % Mo-Al ₂ O ₃				918	896-894				
Williams et al (1991) ⁷³	13.3 % Mo-Al ₂ O ₃			959			820	Oh		
	0.67 % Mo-Al ₂ O ₃				918	847		Td		
Xiong et al (2000) ⁸²	Mo-Al ₂ O ₃ pH 10						897	Td		
	Mo-Al ₂ O ₃ pH 6			945			905	Mélange Td et Oh		
	Mo-Al ₂ O ₃ pH 3			950			908	Mélange Td et Oh		
Routray et al (2010) ⁸³	MoO3	997				821		Mo-O terminal, Mo-O-Mo		
	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	990	970	937		821	784			
Hill et Wilson (1990) ⁸⁴	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	992	966			816	782	MoO ₃ et Fe ₂ (MoO ₄) ₃		
Uhlrich et al (2011) ⁸⁵	Mo-Fe ₃ O ₄ (900K)			945	911			780, 754	Film de Mo à la surface	
Belhekar et al (1994) ⁸⁶	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	1016 w	962 sh			848 s	819 sh	762 s	MoO ₃ , Fe-O-Mo, Mo-O-Td, MoO ₃ bulk, Mo-O Oh	
Xu et al (2008) ⁸⁷	MoO ₃	996				817		v _{as} M-O, v _s M-O elongation Fe ₂ (MoO ₄) ₃ et MoO ₃		
	Mo-Fe	996	972	942		817			781	
Sun-Kun (1995) ⁸⁸	Fe-Mo	991		958		835 br		MoO ₃ , Mo-O, Mo-O		
Brookes (2014) ⁸⁹	Fe ₂ O ₃ -Mo	992	961	960	880		855-840	817	780	Mélange MoO ₃ et Mo Oh
Soares et al (2001) ⁹⁰	Fe-Mo	990	960			900-700 br		MoO ₃ , Fe-O-Mo, Td dans Fe ₂ (MoO ₄) ₃		
Seyedmonir et al (1982) ⁹¹	Mo-SiO ₂	994	970	925		MoO ₃ bulk, Mo-0 surface polymère, Mo-O-Si				

CHAPITRE I : GENERALITES BIBLIOGRAPHIQUES

Lee et Wachs ⁹² (2007)	Mo-SiO ₂	1020 m	976- 991 s	965- 975 m				O-Mo-O
	W-SiO ₂	1014 m	985 s	968 w	900 vw			W-O, O-W-O, W-O-Si
Tian et al (2005) ⁹³	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	988w	969m		935w		824m	783s
	Al ₂ (MoO ₄) ₃	1026m, 1004s, 993w			915w	889w	822w	Trois MoO ₄ différents
	Cr ₂ (MoO ₄) ₃		962s			849br	826br	
Kim et al (1992) ⁹⁴	Mo-Al ₂ O ₃ pH 3,53			946 s		897 sh		Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-Al ₂ O ₃ pH 5,98			941 s		897 sh		Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-Al ₂ O ₃ pH 8,50				938	897 sh		MoO ₄ ²⁻ /Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-TiO ₂ (anatase) pH 3,52	1047 w		954 s			799 vw	Mo ₈ O ₂₈ ⁴⁻
	Mo-TiO ₂ (anatase) pH 6,01				939 s			Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-TiO ₂ (anatase) pH 8,49				937 s			Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-TiO ₂ (Rutile) pH 3,56	1045 w		949 s		885 w	794 m	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ /Mo ₈ O ₂₄ ⁴⁻
	Mo-TiO ₂ (Rutile) pH 5,99				936 s			Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-TiO ₂ (Rutile) pH 8,52				934 s			Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-ZrO ₂ pH 3,46			944 s		885 m	862 w, 845 w	794 s
	Mo-ZrO ₂ pH 5,96				936 s	885 sh		Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-ZrO ₂ pH 8,55				931 m			Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-SiO ₂ pH 3,64		968 s	950 m, 943 sh		882 br		791 m
	Mo-SiO ₂ pH 5,97			943 sh, 931 s		897 w		Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-SiO ₂ pH 8,53			931 s		897 w		Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻

CHAPITRE I : GENERALITES BIBLIOGRAPHIQUES

Tian et al (2010) ⁹⁵	Ni-MoO ₄		965 s		918 m			Oh isolé
	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	988 w	969 m		935 w		824 w	3 Td isolés
	MoO ₃	994 m					815 s	MoO ₃
	Mo-SiO ₂			950		880		Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-Al ₂ O ₃ faible concentration				912 br		846 br	MoO ₄ ²⁻
	Mo-Al ₂ O ₃			950			846 br sh	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-ZrO ₂ faible concentration				919			MoO ₄ ²⁻
	Mo-ZrO ₂			952		880 br	820 sh	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
Hu et al (1995) ⁹⁶	Mo-Al ₂ O ₃ 1%				912		846	MoO ₄ ²⁻
	Mo-Al ₂ O ₃ 18%			949		904	846	Mélange Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ / MoO ₄ ²⁻
	Mo-Al ₂ O ₃ 20%			949			846	Mélange Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ / MoO ₄ ²⁻
	Mo-SiO ₂ 1%			947				Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-SiO ₂ 3%			947		880		Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-SiO ₂ 5%			947		880		Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-SiO ₂ 7%	992		947		880	820	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
	Mo-TiO ₂ 1%			934				MoO ₃ /Oh
	Mo-TiO ₂ 3%			951				Td
	Mo-TiO ₂ 6%			951		875		Oh
	Mo-TiO ₂ 7%	992		954		875	820	Oh
	Mo-ZrO ₂ 1%				924			MoO ₃ /Oh
	Mo-ZrO ₂ 2%				936			Td
	Mo-ZrO ₂ 3%			950		878		Td
	Mo-ZrO ₂ 4%			951		878		Oh
	Mo-ZrO ₂ 5%	992		952		880	820	Oh
								MoO ₃ /Oh

Intensités: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder, br = broad; IR / Raman

Globalement, les bandes de sorption sont observées entre 750 et 1050 cm^{-1} . Les études ont montré un changement de géométrie des ions molybdate, du tétraèdre aux octaèdres, selon les conditions expérimentales (pH et taux de recouvrement) et également selon la nature du substrat utilisé. D'une manière générale, les ions molybdate sont sous la forme tétraédrique à pH élevée et à faible concentration, alors que dans une solution acide et fort taux de recouvrement les ions polyanioniques apparaissent jusqu'à la formation d'une couche de solide MoO_3 .

Ces données pourront être utilisées pour la comparaison avec les expériences de sorption par infrarouge sur différents substrats.

IV CONCLUSION

La spectroscopie infrarouge *in situ* va nous permettre de caractériser les sites de surfaces et d'obtenir la spéciation de surface des ions Mo(VI) et W(VI) sur différents substrats d'intérêt environnemental, et en particulier de discriminer les complexes de sphère externe des complexes de sphère interne.

Nous nous sommes intéressés à deux familles de substrats : les argiles anioniques avec des hydroxydes doubles lamellaires, et les oxydes de fer avec quatre composés de structure différentes : l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) et la lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), dont les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres qui suivent. Ceux-ci seront confrontés à des calculs de surfaces par DFT permettant de mieux comprendre les interactions qui entrent en jeu.

V REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Rouessac, F.; Rouessac, A.; Cruché, D. *Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes : cours et exercices corrigés*, 6th ed.; Dunod: Paris, 2004.
- (2) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Sixth Edition*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2008.
- (3) Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier, 2011.
- (4) Atkins, P. W.; Paula, J. D. *Chimie physique*; De Boeck Université, 2004.
- (5) Larkin, P. Chapter 3 - Instrumentation and Sampling Methods. In *Infrared and Raman Spectroscopy*; Larkin, P., Ed.; Elsevier: Oxford, 2011; pp 27–54.
- (6) Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; McKinnon, A. At the Solid/Liquid Interface: FTIR/ATR — the Tool of Choice. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *93* (1–3), 91–114.
- (7) Lefèvre, G. In Situ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Studies of Inorganic Ions Adsorption on Metal Oxides and Hydroxides. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *107* (2–3), 109–123.
- (8) Hug, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* **1997**, *188* (2), 415–422.
- (9) Degenhardt, J.; McQuillan, A. J. In Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Adsorption of Perchlorate, Sulfate, and Thiosulfate Ions onto chromium(III) Oxide Hydroxide Thin Films. *Langmuir* **1999**, *15* (13), 4595–4602.
- (10) Elzinga, E. J.; Sparks, D. L. Phosphate Adsorption onto Hematite: An in Situ ATR-FTIR Investigation of the Effects of pH and Loading Level on the Mode of Phosphate Surface Complexation. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *308* (1), 53–70.
- (11) Lefèvre, G.; Kneppers, J.; Fédoroff, M. Sorption of Uranyl Ions on Titanium Oxide Studied by ATR-IR Spectroscopy. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *327* (1), 15–20.
- (12) McQuillan, A. J. Probing Solid–solution Interfacial Chemistry with ATR-IR Spectroscopy of Particle Films. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (12–13), 1034–1038.
- (13) Müller, K.; Brendler, V.; Foerstendorf, H. Aqueous uranium(VI) Hydrolysis Species Characterized by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (21), 10127–10134.
- (14) Peak, D.; Ford, R. G.; Sparks, D. L. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, *218* (1), 289–299.
- (15) Wijnja, H.; Schulthess, C. P. Vibrational Spectroscopy Study of Selenate and Sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide Surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, *229* (1), 286–297.
- (16) Gong, W. A Real Time in Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Linear Phosphate Adsorption on Titania Surfaces. *Int. J. Miner. Proc.* **2001**, *63* (3), 147–165.
- (17) Arai, Y.; Sparks, D. L. ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite–Water Interface. *J. Colloid Interf. Sci.* **2001**, *241* (2), 317–326.
- (18) Roddick-Lanzilotta, A. J.; McQuillan, A. J.; Craw, D. Infrared Spectroscopic Characterisation of Arsenate (V) Ion Adsorption from Mine Waters, Macraes Mine, New Zealand. *Appl. Geochem.* **2002**, *17* (4), 445–454.
- (19) Müller, K.; Lefèvre, G. Vibrational Characteristics of Outer-Sphere Surface Complexes: Example of Sulfate Ions Adsorbed onto Metal (hydr)oxides. *Langmuir* **2011**, *27* (11), 6830–6835.

- (20) Müller, K.; Foerstendorf, H.; Meusel, T.; Brendler, V.; Lefèvre, G.; Comarmond, M. J.; Payne, T. E. Sorption of U(VI) at the TiO₂–water Interface: An in Situ Vibrational Spectroscopic Study. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2012**, 76 (0), 191–205.
- (21) Hartree, D. R. Representation of the Exchange Terms in Fock's Equations by a Quasi-Potential. *Phys. Rev.* **1958**, 109 (3), 840–841.
- (22) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, 389 (20), 457–484.
- (23) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871.
- (24) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133–A1138.
- (25) Wang, L.-W.; Zunger, A. Local-Density-Derived Semiempirical Pseudopotentials. *Phys. rev. B* **1995**, 51 (24), 17398–17416.
- (26) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- (27) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys. rev. B* **1998**, 57 (3), 1505–1509.
- (28) Von Barth, U.; Gelatt, C. D. Validity of the Frozen-Core Approximation and Pseudopotential Theory for Cohesive Energy Calculations. *Phys. rev. B* **1980**, 21 (6), 2222–2228.
- (29) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. rev. B* **1994**, 50 (24), 17953–17979.
- (30) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. rev. B* **1993**, 47 (1), 558–561.
- (31) Kresse, G.; Hafner, J. Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements. *J. Phys-Condens Mat.* **1994**, 6 (40), 8245.
- (32) Feynman, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **1939**, 56 (4), 340–343.
- (33) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. rev. B* **1976**, 13 (12), 5188–5192.
- (34) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 (15), 1787–1799.
- (35) Ortmann, F.; Bechstedt, F.; Schmidt, W. G. Semiempirical van Der Waals Correction to the Density Functional Description of Solids and Molecular Structures. *Phys. rev. B* **2006**, 73 (20), 205101.
- (36) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 (7), 1396–1396.
- (37) Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73 (2), 515–562.
- (38) Kresse, G.; Furthmüller, J.; Hafner, J. Ab Initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite. *EPL* **1995**, 32 (9), 729.
- (39) Gajdoš, M.; Hummer, K.; Kresse, G.; Furthmüller, J.; Bechstedt, F. Linear Optical Properties in the Projector-Augmented Wave Methodology. *Phys. rev. B* **2006**, 73 (4), 045112.
- (40) Giannozzi, P.; Baroni, S. Vibrational and Dielectric Properties of C60 from Density-functional Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100 (11), 8537–8539.
- (41) Esfarjani, K.; Hashi, Y.; Onoe, J.; Takeuchi, K.; Kawazoe, Y. Vibrational Modes and IR Analysis of Neutral Photopolymerized C60 Dimers. *Phys. rev. B* **1998**, 57 (1), 223–229.

- (42) Karhanek, D. Self-Assembled Monolayers Studied by Density-Functional Theory. PhD, uniwienn: Wien, 2010.
- (43) Karháněk, D.; Bučko, T.; Hafner, J. A Density-Functional Study of the Adsorption of Methane-Thiol on the (111) Surfaces of the Ni-Group Metals: II. Vibrational Spectroscopy. *J. Phys-Condens Mat.* **2010**, 22 (26), 265006.
- (44) Laura Sigg; Werner Stumm; Philippe Behra. *Chimie Des Milieux Aquatiques*, 4th ed.; Dunod: Paris, 2006.
- (45) McGrath, S. P.; Micó, C.; Curdy, R.; Zhao, F. J. Predicting Molybdenum Toxicity to Higher Plants: Influence of Soil Properties. *Environ. Pollut.* **2010**, 158 (10), 3095–3102.
- (46) World Health Organization. Molybdenum in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. **2003**.
- (47) Leybourne, M. I.; Cameron, E. M. Source, Transport, and Fate of Rhenium, Selenium, Molybdenum, Arsenic, and Copper in Groundwater Associated with porphyry–Cu Deposits, Atacama Desert, Chile. *Chem. Geol.* **2008**, 247 (1–2), 208–228.
- (48) Geng, C.; Jian, X.; Su, Y.; Hu, Q. Assessing Molybdenum Adsorption onto an Industrial Soil and Iron Minerals. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, 224 (10), 1–16.
- (49) Matern, K.; Rennert, T.; Mansfeldt, T. Molybdate Adsorption from Steel Slag Eluates by Subsoils. *Chemosphere* **2013**, 93 (9), 2108–2115.
- (50) Misono, M. Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten. *Catal. Rev.* **1987**, 29 (2-3), 269–321.
- (51) García-Gutiérrez, J. L.; Laredo, G. C.; García-Gutiérrez, P.; Jiménez-Cruz, F. Oxidative Desulfurization of Diesel Using Promising Heterogeneous Tungsten Catalysts and Hydrogen Peroxide. *Fuel* **2014**, 138, 118–125.
- (52) Chakravarty, R.; Shukla, R.; Tyagi, A. K.; Dash, A.; Venkatesh, M. Nanocrystalline Zirconia: A Novel Sorbent for the Preparation of 188W/188Re Generator. *Appl. Radiat. Isotopes* **2010**, 68 (2), 229–238.
- (53) Ikeda, S.; Neyts, J.; Yamamoto, N.; Murrer, B.; Theobald, B.; Bossard, G.; Henson, G.; Abrams, M.; Picker, D.; Declercq, E. In-Vitro Activity of a Novel Series of Polyoxosilicoviruses, Tungstates Against Human Myxoviruses, Herpesviruses and Retroviruses. *Antivir. Chem. Chemoth.* **1993**, 4 (5), 253–262.
- (54) Stephan, H.; Kubeil, M.; Emmerling, F.; Mueller, C. E. Polyoxometalates as Versatile Enzyme Inhibitors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, No. 10-11, 1585–1594.
- (55) Liu, J.; Wang, E. B.; Ji, L. N. The development of polyoxometalates as antiviral drugs. *Prog. Chem.* **2006**, 18 (1), 114–119.
- (56) Clausen, J. L.; Bostick, B. C.; Bednar, A.; Sun, J.; Landis, J. D. *Tungsten Speciation in Firing Range Soils*; DTIC Document, 2011.
- (57) Sen Tuna, G.; Braida, W. Evaluation of the Adsorption of Mono- and Polytungstates onto Different Types of Clay Minerals and Pahokee Peat. *Soil Sediment. Contamin. Int. J.* **2014**, 23 (8), 838–849.
- (58) Li, R.; Luan, R.; Lin, C.; Jiao, D.; Guo, B. Tungstate Adsorption onto Oxisols in the Vicinity of the World's Largest and Longest-Operating Tungsten Mine in China. *RSC Adv.* **2014**, 4 (109), 63875–63881.
- (59) Strigul, N.; Koutsospyros, A.; Arienti, P.; Christodoulatos, C.; Dermatas, D.; Braida, W. Effects of Tungsten on Environmental Systems. *Chemosphere* **2005**, 61 (2), 248–258.
- (60) Witten, M. L.; Sheppard, P. R.; Witten, B. L. Tungsten Toxicity. *Chem-Biol. Interact.* **2012**, 196 (3), 87–88.
- (61) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; John Wiley & Sons, 2006.
- (62) Pope, M. T. *Heteropoly and isopoly oxometalates*; Berlin, Allemagne, 1983.
- (63) Souchay, P. *Ions minéraux condensés*; Masson: Paris, France, 1969.

- (64) Jolivet, J.-P. *De la solution a l'oxide*; InterÉditions / CNRS Éditions: Paris, 1994.
- (65) Cruywagen, J. J.; Draaijer, A. G.; Heyns, J. B. B.; Rohwer, E. A. Molybdenum (VI) Equilibria in Different Ionic Media. Formation Constants and Thermodynamic Quantities. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 331 (1), 322–329.
- (66) Cruywagen, J. J. Protonation, Oligomerization, and Condensation Reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI). *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 49, 127–182.
- (67) Evans, H. T.; Gatehouse, B. M.; Leverett, P. Crystal Structure of the heptamolybdate(VI)(paramolybdate) Ion, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, in the Ammonium and Potassium Tetrahydrate Salts. *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, No. 6, 505–514.
- (68) Román, P.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Martínez-Ripoll, M.; García-Blanco, S. Synthesis, Structure and Bonding of 2-Aminopyridinium Heptamolybdate Trihydrate. *Transit. Metal Chem.* **1986**, 11 (4), 143–150.
- (69) Isaac, M.; Pradip, T.; Nayar, V. U. Infrared and Polarized Raman Spectra of $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid. State Chem.* **1994**, 112 (1), 132–138.
- (70) Courcot, B.; Bridgeman, A. J. Structural and Vibrational Study of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ and $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113 (39), 10540–10548.
- (71) Griffith, W. P.; Lesniak, P. J. B. Raman Studies on Species in Aqueous Solutions. Part III. Vanadates, Molybdates, and Tungstates. *J. Chem. Soc. A* **1969**, No. 0, 1066–1071.
- (72) Cao, D.; Chen, W.; Liu, H.; Jiang, B. Study on the Standard Pattern of Raman Spectrum of Heptamolybdate Ion in Aqueous Solution. In *Advanced processing of metals and materials*; Kongoli, F., Reddy, R. G., Eds.; Minerals, Metals & Materials Soc: Warrendale, 2006; Vol. 3, pp 507–515.
- (73) Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J. M.; Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95 (22), 8791–8797.
- (74) Aveston, J.; Anacker, E. W.; Johnson, J. S. Hydrolysis of molybdenum(VI). Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polymolybdates. *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (5), 735–746.
- (75) Cruywagen, J. J.; van der Merwe, I. F. J. Tungsten(VI) Equilibria: A Potentiometric and Calorimetric Investigation. *J. Chem. Soc. Dalton* **1987**, No. 7, 1701–1705.
- (76) Allmann, R. Die Struktur Des Ammoniumparawolframates $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr. B* **1971**, 27 (7), 1393–1404.
- (77) Hastings, J. J.; Howarth, O. W. A 183W, 1H and 17O Nuclear Magnetic Resonance Study of Aqueous Isopolytungstates. *J. Chem. Soc. Dalton* **1992**, No. 2, 209–215.
- (78) Maksimovskaya, R. I.; Burtseva, K. G. 17O and 183W NMR Studies of the Paratungstate Anions in Aqueous Solutions. *Polyhedron* **1985**, 4 (9), 1559–1562.
- (79) Seguin, L.; Figlarz, M.; Cavagnat, R.; Lassègues, J.-C. Infrared and Raman Spectra of MoO_3 Molybdenum Trioxides and $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Molybdenum Trioxide Hydrates. *Spectrochim. Acta A* **1995**, 51 (8), 1323–1344.
- (80) Chae, B.; Jung, Y. M.; Wu, X.; Kim, S. B. Characterization of a Series of Sodium Molybdate Structures by Two-Dimensional Raman Correlation Analysis. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34 (6), 451–458.
- (81) Jeziorowski, H.; Knoezinger, H. Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysts. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83 (9), 1166–1173.
- (82) Xiong, G.; Feng, Z.; Li, J.; Yang, Q.; Ying, P.; Xin, Q.; Li, C. UV Resonance Raman Spectroscopic Studies on the Genesis of Highly Dispersed Surface Molybdate Species on γ -Alumina. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (15), 3581–3588.
- (83) Routray, K.; Zhou, W.; Kiely, C. J.; Grünert, W.; Wachs, I. E. Origin of the Synergistic Interaction between MoO_3 and Iron Molybdate for the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *J. Catal.* **2010**, 275 (1), 84–98.

- (84) Hill Jr., C. G.; Wilson III, J. H. Raman Spectroscopy of Iron Molybdate Catalyst Systems: Part I. Preparation of Unsupported Catalysts. *J. Mol. Catal.* **1990**, *63* (1), 65–94.
- (85) Uhlich, J. J.; Sainio, J.; Lei, Y.; Edwards, D.; Davies, R.; Bowker, M.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Preparation and Characterization of Iron–molybdate Thin Films. *Surface Sci.* **2011**, *605* (15-16), 1550–1555.
- (86) Belhekar, A. A.; Ayyappan, S.; Ramaswamy, A. V. FT-IR Studies on the Evolution of Different Phases and Their Interaction in Ferric Molybdate—molybdenum Trioxide Catalysts. *J. Chem. Tech. Bio.* **1994**, *59* (4), 395–402.
- (87) Xu, Q.; Jia, G.; Zhang, J.; Feng, Z.; Li, C. Surface Phase Composition of Iron Molybdate Catalysts Studied by UV Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (25), 9387–9393.
- (88) Sun-Kou, M. R.; Mendioroz, S.; Fierro, J. L. G.; Palacios, J. M.; Guerrero-Ruiz, A. Influence of the Preparation Method on the Behaviour of Fe-Mo Catalysts for the Oxidation of Methanol. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30* (2), 496–503.
- (89) Brookes, C.; Wells, P. P.; Cibin, G.; Dimitratos, N.; Jones, W.; Morgan, D. J.; Bowker, M. Molybdenum Oxide on Fe₂O₃ Core–Shell Catalysts: Probing the Nature of the Structural Motifs Responsible for Methanol Oxidation Catalysis. *ACS Catal.* **2014**, *4* (1), 243–250.
- (90) Soares, A. P. V.; Farinha Portela, M.; Kiennemann, A.; Hilaire, L.; Millet, J. M. M. Iron Molybdate Catalysts for Methanol to Formaldehyde Oxidation: Effects of Mo Excess on Catalytic Behaviour. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *206* (2), 221–229.
- (91) Seyedmonir, S. R.; Abdo, S.; Howe, R. F. A Fourier Transform Infrared Study of Low-Frequency Vibrations in a Supported Molybdenum Catalyst. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (8), 1233–1235.
- (92) Lee, E. L.; Wachs, I. E. In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO₂ Supported Surface Metal Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (39), 14410–14425.
- (93) Tian, H.; Wachs, I. E.; Briand, L. E. Comparison of UV and Visible Raman Spectroscopy of Bulk Metal Molybdate and Metal Vanadate Catalysts. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (49), 23491–23499.
- (94) Kim, D. S.; Segawa, K.; Soeya, T.; Wachs, I. E. Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts under Ambient Conditions. *J. Catal.* **1992**, *136* (2), 539–553.
- (95) Tian, H.; Roberts, C. A.; Wachs, I. E. Molecular Structural Determination of Molybdena in Different Environments: Aqueous Solutions, Bulk Mixed Oxides, and Supported MoO₃ Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (33), 14110–14120.
- (96) Hu, H.; Wachs, I. E.; Bare, S. R. Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L3-Edge XANES. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (27), 10897–10910.

CHAPITRE II : ETUDE DE LA SORPTION DES IONS (POLY)MOLYBDATE ET (POLY)TUNGSTATE DANS LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

I GENERALITES SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

1. INTRODUCTION

Les hydroxydes doubles lamellaires (notés LDH, acronyme de *Layered Double Hydroxides*) ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années.¹⁻⁶ Les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux leur permettent une utilisation dans de nombreux domaines, comme la catalyse, le milieu médical ou encore l'environnement. Ils possèdent une grande hétérogénéité au niveau des interactions interatomiques : des liaisons de type iono-covalentes dans le plan (x,y) qui assurent la cohésion du feuillet et des liaisons beaucoup plus faibles suivant la direction d'empilement (z), d'origine électrostatique. Ce sont ces interactions faibles qui donnent aux LDH la capacité d'accueillir une grande variété d'ions ou de molécules (organiques ou inorganiques) entre les feuillets.

Dans cette partie, nous allons présenter brièvement les hydroxydes doubles lamellaires en commençant par leur structure, les différentes méthodes de synthèse, les outils de caractérisation communs et enfin les nombreuses applications de ces composés.

2. STRUCTURE

Les hydroxydes doubles lamellaires sont assimilables aux argiles anioniques et particulièrement à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, de structure cristalline rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$), dans laquelle une partie des cations Mg^{2+} sont remplacés par des cations Al^{3+} . La formule générale pour cette famille de composés peut s'écrire : $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$, où M^{2+} et M^{3+} sont respectivement des cations métalliques divalents et trivalents de rayons ioniques similaires, formant un empilement de feuillets du type brucite $Mg(OH)_2$, composés d'octaèdres reliés par les arêtes avec des groupements hydroxyle, A^{n-} est un anion échangeable présent dans l'espace interfeuillet qui compense l'excès de charge positive introduite par le cation trivalent (structure présentée : Fig. 1). La densité de charge, ou fraction molaire, x détermine la quantité d'anions pouvant s'intercaler au sein du LDH, elle varie entre 0,2 et 0,33 dans des phases de LDH pures :

$$x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+}) \quad (\text{Eq. 1})$$

La structure est stabilisée d'une part par les interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions interlamellaires, et d'autre part avec des liaisons hydrogène entre ces anions, les groupements hydroxyles des feuillets et des molécules d'eau présentes dans l'interfeuillet. Ainsi, la stabilisation de la structure est contrôlée par des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène. Plus la charge de l'ion interlamellaire est élevée et plus l'attraction électrostatique avec les feuillets des LDH sera forte.⁷

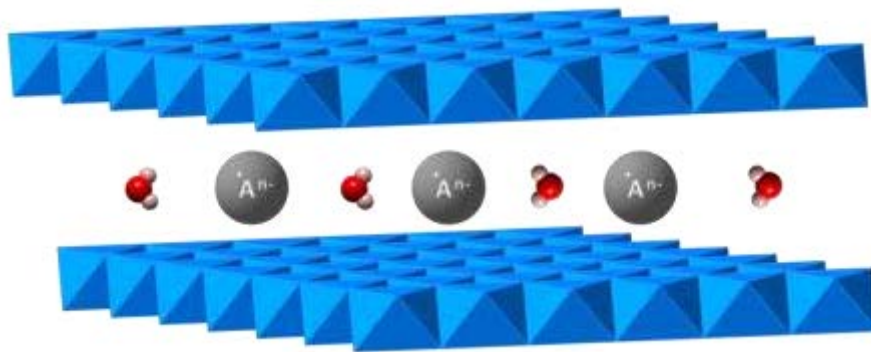


Fig. 1 Représentation schématique de la structure des LDH

2.a. COMPOSITION DU FEUILLET

Un large éventail de combinaisons des métaux divalents et trivalents est possible pour former les feuillets des LDH, ce qui permet de modifier la nature du feuillet et ainsi conférer des propriétés particulières aux matériaux. Ils sont le plus fréquemment synthétisés avec la même composition que l'hydrotalcite naturelle : à base de magnésium et d'aluminium, mais d'autres métaux peuvent être utilisés.

Habituellement divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ... et trivalents : Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} ... il existe tout de même des exemples avec un cation monovalent ($\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) et même des cations tétravalents.⁸⁻¹¹ On associe généralement des cations de rayons ioniques similaires.

2.b. L'INTERFEUILLET

L'espace interfeuillet comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet. La cohésion de cette région est assurée par des interactions entre les anions, les molécules d'eau et les groupements hydroxyles des feuillets. Cet espace est également appelé « espace de Van der Waals ». Du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces interlamellaires il est difficile de faire une description structurale précise de cet espace.¹²

Aucune limite n'a pour l'instant été trouvée dans la nature des anions qui le constituent. Cependant, il est primordial que l'espèce intercalée soit chargée et stable dans les conditions expérimentales. Les espèces anioniques que l'on peut trouver dans l'interfeuillet sont les suivantes :^{1,3,13-15}

- Halogénures : F^- , Cl^- , Br^- , I^-
- Halocomplexes : NiCl_4^- , CoCl_4^-
- Oxoanion non métalliques : CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , HPO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} ...
- Oxométalates et polyoxométalates : chromate, vanadate, molybdate, tungstate ...
- Oxocomplexes : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$...
- Hétéropolyoxométalates : $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$...
- Cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$...

- Polymères ou anions organiques : polyacrylate, PSS, acides adipique, oxalique ou acrylate ...

C'est la taille, l'orientation et le nombre des anions qui détermine l'épaisseur de l'espace interfeuille ainsi que la capacité de ces anions à former des interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets. La distance interlamellaire peut varier d'environ 3 à 40 Å. D'une manière générale, les espèces inorganiques ne permettent pas un espace supérieur à 15 Å contrairement aux espèces organiques.

3. SYNTHÈSE

Les LDH sont assez simples et peu chers à synthétiser en laboratoire et à l'échelle industrielle. Il existe une variété de méthodes de production dont les principales, représentées Fig. 2, sont la coprécipitation, l'échange anionique et la reconstruction.

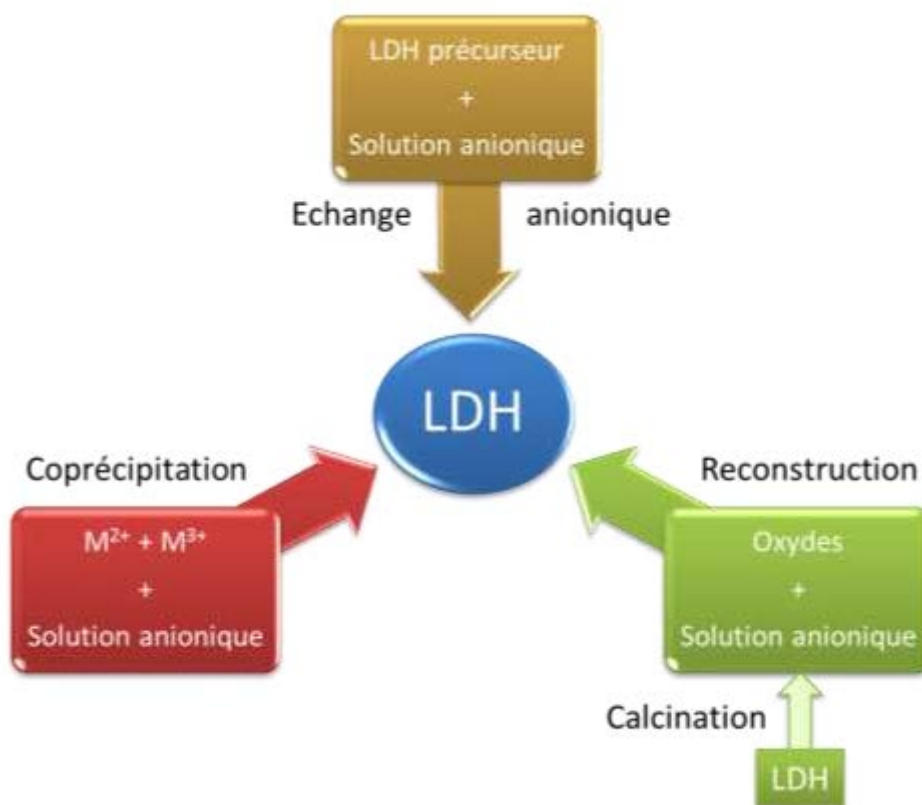
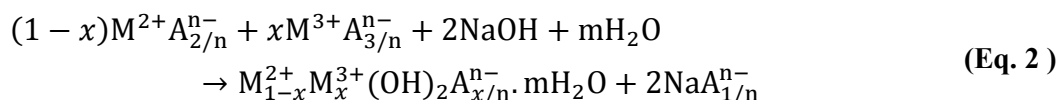


Fig. 2 Méthodes principales de synthèse des LDH

3.a. COPRECIPITATION

C'est la méthode la plus simple et la plus utilisée pour la préparation des LDH. ¹⁶ La précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents est provoquée par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants, dans les proportions désirées, et contenant l'anion à incorporer dans les LDH selon l'équation :



Afin d'obtenir des phases bien homogènes, et une structure organisée, le pH de la synthèse doit être maintenu constant entre 7 et 10. A pH plus faible, on obtient un composé amorphe, alors qu'à pH plus élevé $X(OH)_2$ cristallise avec la phase de LDH (généralement $Mg(OH)_2$).² Crepaldi et al¹⁷ ont démontré que les LDH préparés à pH constant ont une cristallinité élevée, une taille de particules plus faible, une surface spécifique plus élevée et un diamètre de pore plus grand que les LDH synthétisés à pH variable.

Les ions carbonate ayant une grande affinité avec les LDH, la synthèse doit se faire sous atmosphère inerte avec une eau décarbonatée et sous une forte agitation afin d'éviter la création d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. La coprécipitation est limitée par des réactions compétitives comme la précipitation de sels métalliques ou la complexation des anions, notamment dans le cas des oxoanions, ou par l'instabilité des cations en solution alcaline. La préparation de ces LDH se fait alors par d'autres voies, comme l'échange anionique.

3.b. ECHANGE ANIONIQUE

Cette méthode de préparation est utile lorsque la coprécipitation n'est pas applicable. L'hypothèse principale est que la réaction d'échange est un mécanisme topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles de l'interfeuille sont cassées. Il y a un échange entre l'anion présent en solution et les ions dans les LDH. La réaction doit se faire à l'abri du CO_2 de l'air afin d'éviter la présence d'anions carbonate dans les LDH.

Généralement il y a variation de la distance interlamellaire, qui est dépendante de la taille de l'anion intercalé. Une augmentation de l'espace interfeuille sera observée si l'anion échangé est plus gros que l'anion initialement présent dans les LDH.

Thermodynamiquement, la réaction d'échange dépend des interactions électrostatiques entre les feuillets et l'anion mais aussi de l'énergie libre impliquée lors du changement d'état d'hydratation du matériau.⁷

Miyata^{18,19} a démontré la propriété d'échangeur anionique des hydroxydes doubles lamellaires avec de nombreux anions et a établi un classement selon l'affinité des ions à s'intercaler. D'une manière générale, les LDH montrent une plus grande affinité pour les anions à forte densité de charge. Pour les anions monovalents, l'affinité suit l'ordre $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$, alors que pour les anions divalents, l'ordre est $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$. Les ions carbonate sont préférentiellement intercalés, et une fois à l'intérieur il est très difficile de les échanger avec d'autre anions. Par conséquent, les composés en contenant ne peuvent être généralement utilisés pour l'échange anionique et devront être traité par la méthode de reconstruction.

La capacité d'échange anionique (AEC : *Anion Exchange Capacity*) dépend de la densité de charge x des feuillets. Dans un système idéal, elle peut se calculer selon la formule suivante : ¹

$$AEC = \frac{x10^5}{FW} \text{ (cmol/kg)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Où $FW = (M_{M^{2+}} + 46) + x(M_{M^{3+}} + M_A - M_{M^{2+}})$ est la masse molaire d'un LDH idéal de formule $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2A_{x/n}^{n-} \cdot 0,66H_2O$. Les LDH ont la capacité d'échange anionique la plus élevée parmi les argiles, entre 200 et 400 cmol/kg (= meq/100g).

3.c. RECONSTRUCTION

Les LDH ont la propriété de régénérer leur structure originale après calcination (entre 350-800°C ce qui enlève l'eau, les carbonates, les composés organiques et les hydroxyles présents dans les LDH) lors de la réhydratation des oxydes par un mécanisme de dissolution/reconstruction. ²⁰ Cette propriété unique, appelée communément « effet mémoire » et qui a été observée pour la première fois par Miyata, ¹⁸ est très utilisée pour produire des LDH avec des anions interlamellaires différents de ceux présents avant la calcination et notamment dans le cas des LDH carbonatés. La vitesse et la température de calcination sont les paramètres clés qui définissent la cristallinité finale et la pureté du matériau ainsi obtenu. ^{21,22} Lorsque les LDH sont calcinés avec une température inférieure à 200°C, on n'observe que la perte de l'eau présente à la surface et à l'intérieure des LDH, alors qu'entre 250 et 450°C on observe une perte du dioxyde de carbone et de l'eau provenant de la déhydroxylation. ²³ Entre 450-500°C les LDH calcinés vont perdre leur structure en feuillet et former les oxydes métalliques correspondant. Au-delà de 800°C, il y a formation de spinelles ce qui entraîne l'incapacité du solide à reconstruire sa forme initiale d'hydroxyde double lamellaire. ¹⁸

De plus, la restauration de la structure des LDH est indépendante du ratio M^{2+}/M^{3+} initial, particulièrement dans le cas des LDH Zn/Al où le ratio obtenu après réhydratation du solide est autour de 2. ²⁴ D'une manière générale, les matériaux calcinés ont une meilleure capacité de piégeage des ions que leurs homologues non calcinés. ²⁵

4. CARACTERISATION

Les composés LDH peuvent être caractérisés par différentes techniques. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets et l'espace interlamellaire.

4.a. ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Très souvent effectuée par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*), cette technique permet de connaître la composition exacte du matériau et ainsi d'en connaître la formulation. Elle permet également de connaître l'espèce et le taux d'anions

intercalés sauf dans le cas des ions carbonate car le carbone est difficile à doser par cette méthode.

4.b. DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X permet d'avoir des informations sur la structure des feuillets et sur l'espace interfeuille. Les LDH ayant une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$), l'indexation des diffractogrammes s'effectue en considérant une maille hexagonale triple (Fig. 3). La distance interréticulaire se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{4(h^2 + hk + l^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. 4})$$

Où h , k et l sont les indices de Miller et a et c les paramètres de maille du réseau direct.

Aux faibles angles, on observe deux fortes réflexions permettant la détermination du paramètre de maille c selon la formule :

$$c = \frac{3}{2} [d_{(003)} + 2d_{(006)}] \quad (\text{Eq. 5})$$

La position de la réflexion (110) permet de déterminer le paramètre de maille a , correspondant à la distance entre deux cations au sein d'une même couche, selon la formule :

$$a = 2d_{(110)} \quad (\text{Eq. 6})$$

Drezdon ²⁶ a été le premier à utiliser la DRX pour déterminer l'épaisseur du feuillet des LDH, qu'il a calculé à 4,8 Å. Sachant que la distance interréticulaire de la réflexion (003) est la somme de l'épaisseur d'un feuillet et de la distance interlamellaire d_{inter} , il a été capable de calculer celle d'une hydrotalcite contenant des ions heptamolybdate à partir de $d_{(003)} = 12,2$ Å.

$$d_{(003)} = d_{inter} + 4,8 \quad (\text{Eq. 7})$$

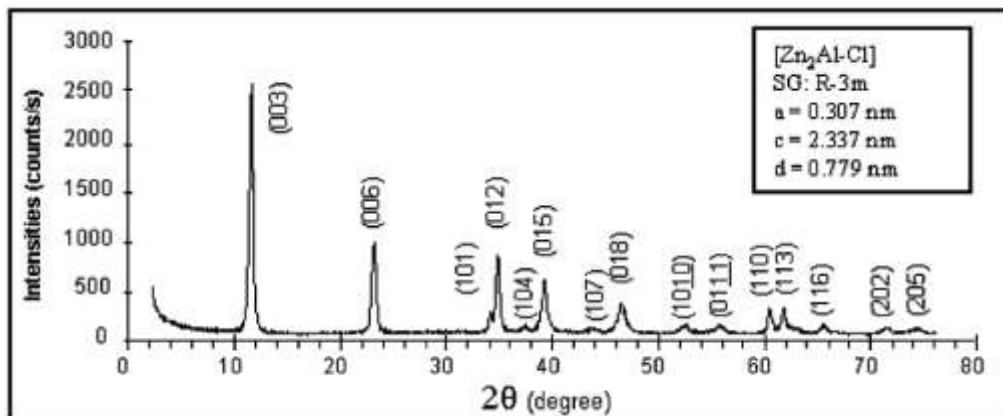


Fig. 3 Diffractogramme d'une phase LDH $Zn_2Al(OH)_6Cl.2H_2O$ ¹

4.c. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Cette technique permet de mettre en évidence la présence et la structure des anions dans l'espace interlamellaire ainsi que des interactions avec les feuillets. Dans la plupart des études, la spectroscopie infrarouge est utilisée par transmission ou FTIR directement avec le solide obtenu après la sorption.

Cependant, Prasanna et Vishnu Kamath ²⁷ ont démontré que les spectres infrarouge obtenus par transmission avec une pastille KBr étaient altérés par comparaison aux spectres obtenus par ATR-IR. En effet, l'ion Br^- peut s'échanger avec l'anion initialement présent à l'intérieur de la structure des LDH et donc fausser le résultat. Les spectres obtenus par spectroscopie ATR montrent l'état actuel du solide et notamment la coordination réelles des ions à l'intérieur des LDH ce qui en fait une bien meilleure technique d'analyse.

Wang et Wang ²⁸ ont montré l'intérêt de l'ATR-FTIR *in situ* en déterminant l'orientation des ions nitrate dans des hydroxydes doubles lamellaires de type Mg/Al à l'aide d'un polariseur.

5. APPLICATIONS

Le potentiel d'utilisation des LDH est très important et ils sont étudiés dans de nombreux domaines, tels que la catalyse, l'électrochimie, le milieu médical et l'environnement. ^{1,2,29,30}

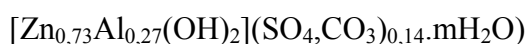
Ils sont très utilisés dans les catalyses basiques et redox, ainsi qu'en tant que support de catalyseur. En effet, leur nombreuses propriétés telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m^2/g), leurs propriétés basiques induites par la nature cationique du feuillet ou encore la dispersion homogène des métaux en font de bon candidat pour la catalyse. ³¹ Xu et al ³² ont récemment résumé leurs utilisations diverses dans les réactions de catalyse.

Dans le domaine médical, ils sont utilisés dans la formulation pharmaceutique pour le stockage et le relargage contrôlé des biomolécules (anti-inflammatoire, traitement contre le cancer ...) ³³ et comme séparateur de radionucléides utilisés pour les analyses médicales (IRM, scanner ...). ³⁴⁻³⁶ Les LDH sont aussi utilisés comme matériaux d'électrodes pour la détection électrochimique ou encore le stockage d'énergie. ³⁷ On les trouve aussi comme additifs dans les films plastiques, ³⁸ comme agents stabilisant dans les polymères, ³⁹ et comme anticorrosif ⁴⁰ ou encore ignifugeant. ⁴¹

De nombreuses études s'intéressent à l'utilisation des LDH pour la décontamination d'eaux. En effet, étant peu cher, facile à fabriquer et ayant une capacité d'échange anionique très élevée, ce sont de très bons candidats à la dépollution des eaux en piégeant les espèces anioniques comme les oxoanions (selenate, arsenate, molybdate, tungstate, vanadate ...). ^{4,5,14,42-45} Quelques études ont été effectuées dans de l'eau de mer pour étudier l'adsorption des oxoanions par les LDH. ^{5,46-48} Les résultats montrent que les LDH calcinés de type Mg-Mn et non calcinés de type Ni-Fe ont une capacité remarquable de sélectivité lors de l'adsorption des ions PO_4^{3-} ⁴⁸ et NO_3^- ^{47,49} malgré la présence des ions Cl^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} en très forte concentration dans l'eau de mer.

6. HYDROXYDE DOUBLE LAMELLAIRE DE TYPE ZN-AL

Nous avons travaillé avec des LDH de type Zn-Al fournis par Carla Ardaud du département de chimie et de sciences géologiques de l'université de Cagliari en Italie. Ces LDH sont de type acide, c'est à dire qu'ils possèdent une bonne stabilité à faible pH, ¹ peuvent être trouvés comme matériaux secondaires dans les zones minières. Ils ont été synthétisés par coprécipitation avec un ratio $[Zn^{2+}] / [Al^{3+}] = 3/1$ et un mélange d'anion échangeable et visible dans le moyen infrarouge, les ions sulfate (SO_4^{2-}) et carbonate (CO_3^{2-}), dans l'espace interlamellaire permettant le suivi du mécanisme d'échange avec les ions (poly)molybdate. D'après plusieurs études, ^{50,51} c'est avec un ratio de 3/1 que l'on obtient la meilleure sorption des ions molybdate. La synthèse de ces composés et l'étude de la sorption des ions molybdate avec différents ratio de $[Zn^{2+}] / [Al^{3+}]$, sont décrites par Ardaud et al. ⁵¹ La formule générale de ces LDH peut s'écrire :



Cet hydroxyde double lamellaire présente une structure de de type rose des sables avec des feuillets de largeur environ 1 μm (Fig. 4).

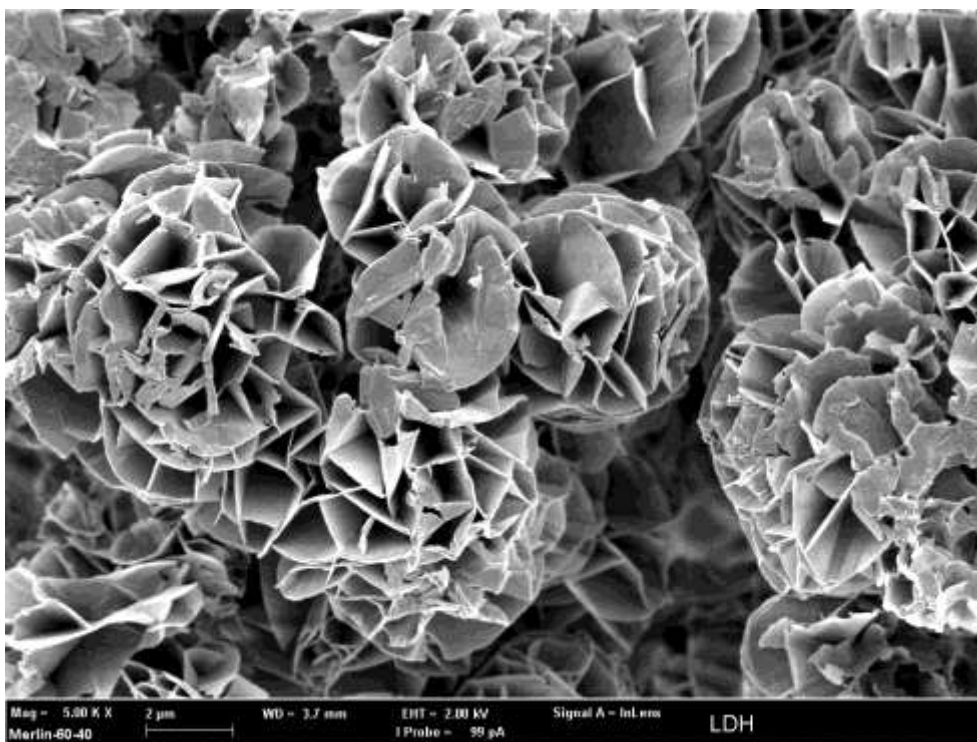


Fig. 4 Image MEB des LDH-Zn-Al

Le premier spectre infrarouge enregistré par ATR-FTIR est celui des LDH au contact de l'eau (avec une goutte d'eau déposé sur le solide et le *background* sur l'eau soustrait) (Fig. 5). Il présente deux grands pics entre 900 et 1500 cm^{-1} . Le premier à 1106 cm^{-1} est attribué au mode de vibration triplement dégénéré d'élongation asymétrique (ν_3) de l'anion sulfate SO_4^{2-} avec une symétrie T_d présent dans les hydroxydes doubles lamellaires. ^{52,53} D'après de

nombreuses études,⁵⁴⁻⁵⁹ le pic à 1361 cm^{-1} est typique des ions carbonate dans un environnement symétrique à l'intérieur des LDH et peut être décomposé en un seul pic Lorentzien. En effet, l'ion CO_3^{2-} a une symétrie D_{3h} et seulement un mode de vibration qui est actif en infrarouge à 1383 cm^{-1} en solution aqueuse. On observe une baisse de symétrie pour le bicarbonate (C_{2v}) qui active le mode de vibration d'élongation symétrique ν_1 vers 1050 cm^{-1} et divise la vibration ν_3 en deux pics distincts. Le spectre d'un LDH ne présentant qu'une seule bande à 1361 cm^{-1} , on peut en déduire que seuls les ions CO_3^{2-} sont présents dans la structure.

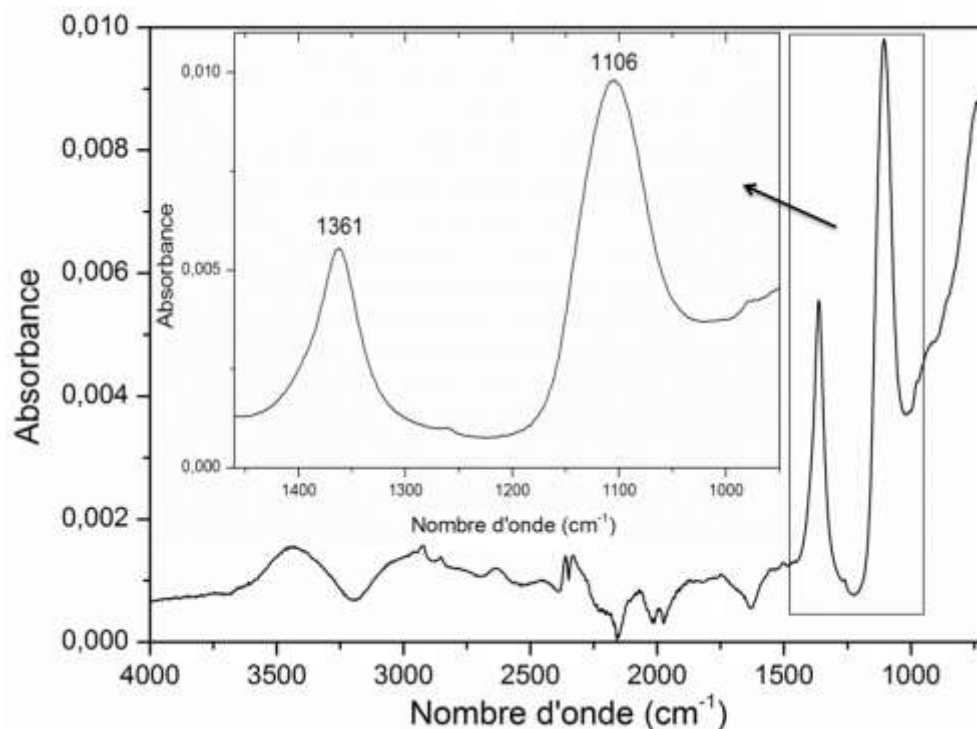


Fig. 5 Spectre ATR-FTIR d'un LDH Zn-Al en présence d'eau

Nous avons testé la stabilité des LDH à différents pH. Une légère diminution du pic des ions sulfate peut être observé lors de l'ajout de HCl, dû à l'échange d'ion avec les ions chlorure mais la bande correspondant aux ions carbonate restent stable au-dessus de pH 4. En dessous, la LDH se dissout, phénomène observable par la disparition des bandes.

L'impact de la force ionique a également été testé avec une solution de NaCl à 10^{-2} M . Cependant les LDH ont une forte affinité avec les ions Cl^- et nous avons observé un échange entre ces ions en solution et les ions sulfate présents dans l'espace interfeuillet par une diminution significative du pic à 1106 cm^{-1} (spectre non présenté). Comme les ions chlorure ne sont pas visibles par infrarouge, cette substitution nous empêche d'observer l'échange d'ions avec d'autres anions. Par conséquent, la force ionique n'a pas été fixée durant les expériences de sorption, et elle a été calculée à partir des espèces présentes en solution. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Koilraj et Srinivan,⁵⁰ qui ont démontré que la capacité de sorption des LDH diminue lorsque la force ionique augmente de par l'ajout d'ions compétiteurs.

Les expériences de sorption par *in situ* ATR-IR seront effectuées avec le spectre des LDH en présence d'eau comme *background*. Ainsi lorsqu'il y aura échange d'ions, les pics des polyoxoanions seront positifs tandis que ceux des ions sulfate ou carbonate échangés seront négatifs permettant un meilleur suivi de l'échange.

II SORPTION DES IONS (POLY)MOLYBDATE DANS LES LDH

1. INTRODUCTION

Plusieurs études ont démontré l'affinité des LDH pour les espèces Mo(VI). Généralement, la caractérisation des Mo(VI) sorbés est réalisée indirectement en mesurant la distance interlamellaire par DRX pour en déduire la taille de l'anion échangé (ce qui permet de distinguer les espèces mono- ou polymériques).^{26,60,61} Elle peut également être effectuée par une analyse élémentaire permettant de calculer la charge portée par l'espèce échangée, ou encore avec des méthodes spectroscopiques comme le Raman ou l'infrarouge.^{40,62-66}

Pour avoir des informations sur la structure des espèces Mo(VI) en solution ou échangées dans les LDH, la spectroscopie infrarouge *in situ* semble être la meilleure technique à utiliser puisqu'elle permet une analyse en direct et en solution de l'échange anionique.

Le principal objectif de ce travail est d'identifier les mécanismes d'échange d'ions et la spéciation des espèces polymolybdate sorbées dans les hydroxydes doubles lamellaires. Après la caractérisation *ex situ* des expériences de sorption faite sous 24 heures et la comparaison avec les résultats de la littérature, cette étude se concentre sur les spectres infrarouges *in situ*, en direct, pour différentes concentrations de Mo(VI) et différentes valeurs de pH en solution et lors de la sorption dans les LDH.

2. CARACTERISATION *EX SITU*

Les premières mesures ont été effectuées par Ardaoui et al.⁵¹ à pH autour de 7 – 8. Ces auteurs en ont conclu qu'une partie des ions molybdate (MoO_4^{2-}) se sont échangés avec les ions sulfate de l'interfeuillet. Nous nous sommes donc intéressés à la sorption à pH plus acide.

L'AEC des LDH utilisés a été calculée à $205,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$. Ce qui veut dire, que pour saturer 50 mg de LDH dans 30 mL de solution, il faut seulement une concentration de $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en espèce anionique. Deux expériences de sorption ont été effectuées pendant 24 heures à pH 4,5 : l'une dans des conditions sursaturantes ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) et l'autre dans des conditions plus diluées en molybdate (10^{-3} M). Les protocoles expérimentaux sont présentés en Annexe C. Les solides ainsi obtenus ont été caractérisés après sorption par diffraction des rayons X, ICP-AES et spectroscopie IR en transmission et Raman.

2.a. DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'espace interlamellaire du LDH et donc la taille des ions présents dans les LDH. Ainsi il est possible d'identifier l'anion échangé. D'après Drezdson,²⁶ pour une hydrotalcite mise en présence de molybdate, un espace interréticulaire de $d_{(003)} = 12,2 \text{ \AA}$ correspond à la distance interlamellaire ($d_{inter} = 7,4 \text{ \AA}$ après soustraction du feuillet) de l'ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (structure Chapitre I : Fig. 12), avec son axe C_2 perpendiculaire au feuillet ce qui permet un maximum d'interactions entre le polymolybdate et les groupements hydroxyle du LDH. D'autres auteurs sont en accord avec cette conclusion, mais avec une valeur de la distance interréticulaire légèrement plus faible (12 \AA) et en partant directement du sel de l'heptamolybdate dissous en solution.^{60,61,63}

Le diffractogramme X de la phase LDH originelle, intercalé avec des ions sulfate et carbonate, est présenté Fig. 6 (a). Sachant que les LDH ont une symétrie $R\bar{3}m$, la distance interréticulaire d'origine $d_{(003)}$ des LDH- $(\text{SO}_4, \text{CO}_3)$ est de $8,75 \text{ \AA}$ ($2\theta = 10,1^\circ$). Arda et al⁵¹ ont trouvé un décalage de la distance interréticulaire ($8,2 \text{ \AA}$) et une perte de la structure cristalline lors de la sorption avec l'anion MoO_4^{2-} en solution basique.

La Fig. 6 (b) et (c) montre les diagrammes de diffractions des rayons X de la phase LDH non saturée et la phase LDH saturée en molybdate à pH 4,5 : toutes les réflexions peuvent être attribuées à la phase LDH pure. Dans les conditions saturantes, une valeur de 12 \AA est calculée pour $d_{(003)}$, ce qui correspond aux données obtenues dans la littérature pour l'incorporation d'un anion heptamolybdate. Le premier pic de diffraction des rayons X est normalement le pic le plus intense dans les diagrammes de diffraction X des LDH, cependant, pour cet échantillon, il est moins intense que le second pic. Cette inversion des intensités des pics $(00l)$ a déjà été observée par de nombreux auteurs sur différents types de LDH contenant des ions polyoxométalates dans l'espace interlamellaire.^{26,61,63–65,67} En effet, ces intensités sont sensibles au contenu de l'espace interlamellaire : la nature et la concentration des espèces intercalées, selon le ratio Zn/Al, et aussi à la quantité de molécules d'eau intercalées dépendant des conditions de séchage et de l'humidité de l'atmosphère.⁶⁸ Le diffractogramme dans les conditions non saturantes montre la même distance interréticulaire que la LDH d'origine ainsi que des pics plus larges, ce qui suggère qu'il faut plus d'ions polymolybdate pour augmenter la taille de l'interfeuillet qui est devenu inhomogène. La largeur de pic peut donc provenir d'un désordre structural comme une faible cristallinité, une interstratification, un désordre d'empilement ou encore un effet turbostratique, c'est-à-dire une rotation aléatoire des feuillets les uns par rapport aux autres le long de l'axe c . La turbostraticité est généralement induite par une grande distance interfeuillets, qui affaiblit les interactions entre les espèces interlamellaires et le feuillet.⁶⁹

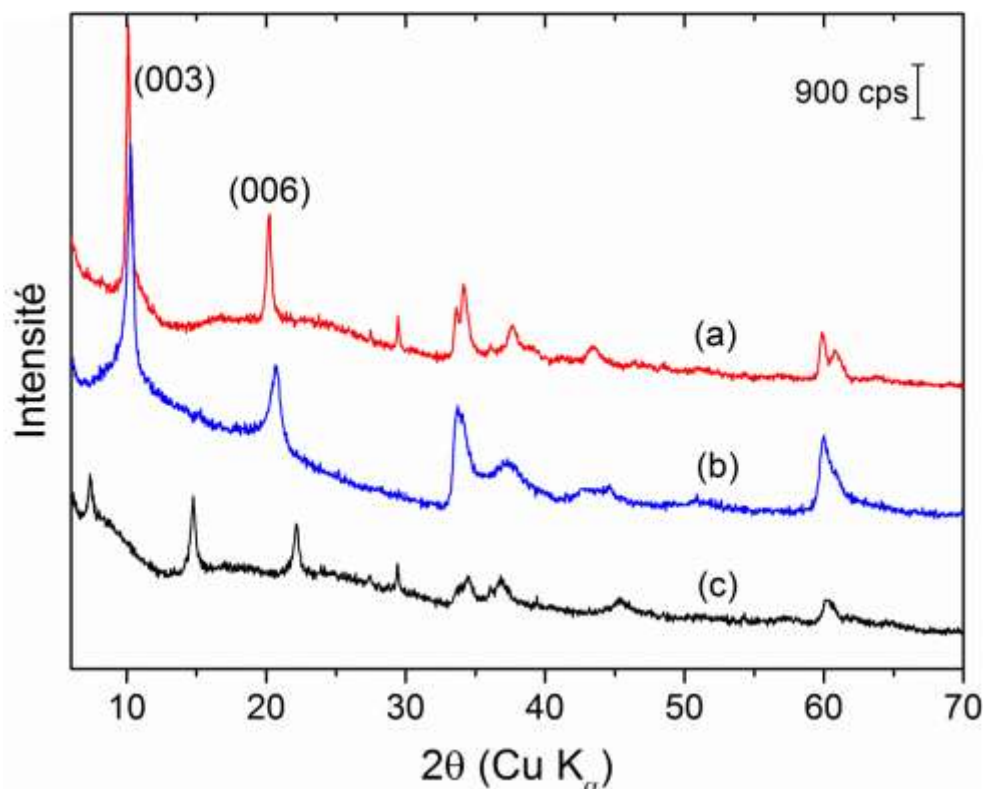


Fig. 6 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases (a) LDH-(SO₄,CO₃), (b) LDH-Mo₇O₂₄ non saturé et (c) LDH- Mo₇O₂₄ saturé

Selon le diagramme de spéciation du molybdate à 10^{-3} M ($I = 0,003$ M) présenté Chapitre I Fig. 13, à pH 4,5, les espèces majoritaires en solution sont les ions MoO_4^{2-} et $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, avec une très faible concentration de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ($\sim 2 \mu\text{M}$). Ainsi, d'après la spéciation, il y aurait des ions heptamolybdate protonés dans l'espace interfeuillet. Cependant, il n'est pas possible de différencier les ions heptamolybdate entre eux par DRX, et il est possible qu'il y ait une accumulation de l'anion non protoné, plus chargé, au sein de la structure des LDH.

2.b. ICP-AES

Une méthode indirecte pour déterminer la spéciation de l'anion sorbé dans les LDH est l'analyse élémentaire (par exemple l'ICP-AES). Le principe de la méthode et les paramètres expérimentaux sont détaillés en Annexe B. La charge de l'anion $[(\text{MoO}_4)_p\text{H}_q]^{(2p-q)-}$ intercalé doit compenser l'excès de charge positive induite par les ions Al^{3+} (vs. Zn^{2+}). Les résultats de l'analyse élémentaire sont présentés Tableau 1.

Les ions carbonate et sulfate sont tous deux présents dans l'espace interlamellaire des LDH d'origine, cependant seuls les ions sulfate peuvent être quantifiés par ICP-AES. D'après notre analyse, il y est également possible qu'il y ait des ions sorbés à la surface des LDH, ce qui rend difficile l'évaluation de la quantité d'ions sulfate présents à l'intérieur des LDH. Ainsi seule la quantité de dianions (sulfate et carbonate) théorique (DiAn) est présentée dans le Tableau 1.

A faible pH 4,5, les LDH sont à la limite de leur stabilité, et une dissolution de Zn^{2+} provenant du feuillet a été observée avec des LDH seuls dans les mêmes conditions expérimentales, entraînant une diminution du rapport Zn/Al initial vers une valeur proche de 2,2. De même, il peut y avoir un réarrangement du rapport lors de la sorption d'ions fortement chargés ce qui peut induire une dissolution du Zn^{2+} encore plus importante. D'après leurs concentrations dans les conditions saturées, le rapport $Al^{3+}/Mo_7O_{24}^{6-}$ est proche de 6, ce qui correspond à la charge de l'anion, démontrant ainsi la présence des ions heptamolybdate non protonés à l'intérieur des LDH. Carriazo et al ⁶³ ont obtenu une composition similaire avec deux LDH-Zn-Al différentes à pH 4,5, et ont assimilé cette composition à l'anion $Mo_7O_{24}^{6-}$.

Les conditions non saturantes confirment la faible quantité d'ions paramolybdate dans les LDH alors que tous les ions sulfate ont été échangés avec les ions polymolybdate dans les conditions saturantes. Par conséquent, il semble que même si la concentration des ions heptamolybdate non protonés en solution est très faible (selon la spéciation), ils sont préférentiellement sorbés dans l'espace interlamellaire des LDH.

Tableau 1 Composition chimique des LDH avant et après la sorption de Na_2MoO_4 à pH 4,5

Echantillon	Composition chimique (mmol/g)				Ratio Molaire	Formule empirique
	Zn	Al	DiAn*	Mo	Zn:Al	
LDH- SO ₄ ,CO ₃	6,51	2,4	1,2	0	2,72	$[Zn_{0,73}Al_{0,27}(OH)_2](SO_4,CO_3)_{0,14}.mH_2O$
LDH- Mo ₇ O ₂₄ Non saturée	5,72	2,78	1,2	0,45	1,99	$[Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2](SO_4,CO_3)_{0,14}(Mo_7O_{24})_{0,008}.mH_2O$
LDH- Mo ₇ O ₂₄ saturée	4,15	2,09	0	2,28	2,06	$[Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2](Mo_7O_{24})_{0,052}.mH_2O$

*DiAn = Concentration en ions sulfate (et carbonate) compensant en théorie l'excès de charge de Al^{3+} vs. Zn^{2+}

2.c. SPECTROSCOPIES INFRAROUGE EN TRANSMISSION ET RAMAN

Les spectroscopies infrarouge et Raman peuvent être utilisées pour identifier les ions polyatomiques en sondant les modes de vibrations M-O (voir Chapitre I), ce qui en fait d'excellentes candidates pour identifier les espèces polyoxoanioniques présentes dans les LDH.

Généralement, les spectres infrarouges des solides sont faits par transmission avec une pastille KBr ou dans le Nujol avec des fenêtres ZnSe. La Fig. 7 montre le spectre en transmission des LDH saturés en ions polymolybdate dispersés dans le Nujol.

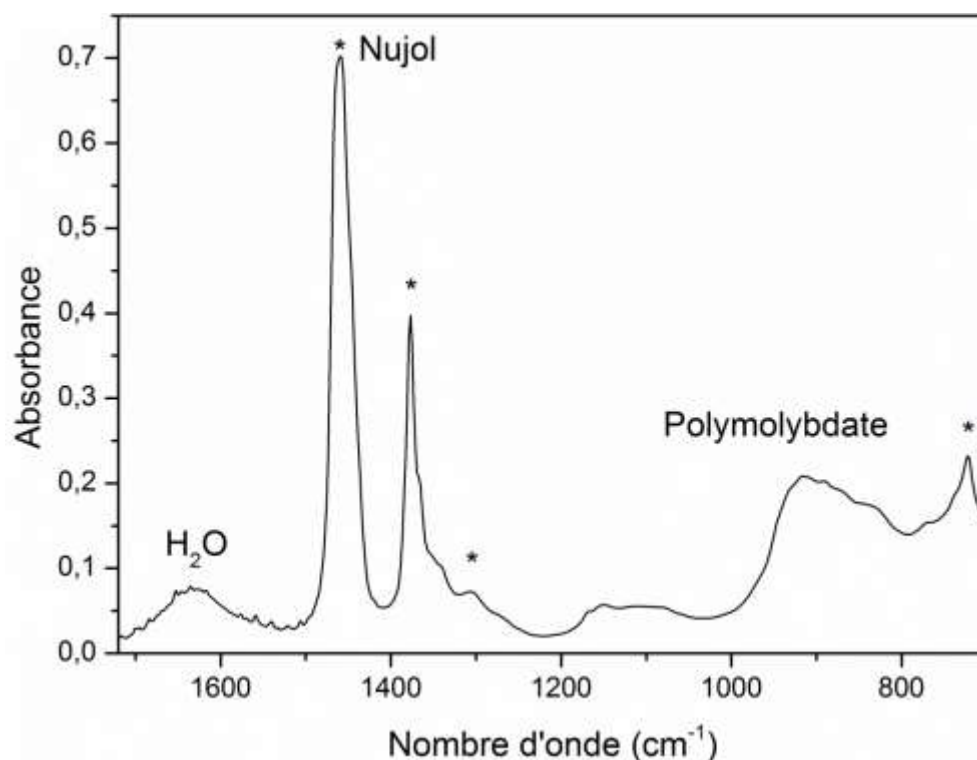


Fig. 7 Spectres FT-IR en transmission des LDH saturés en polymolybdate

L'absence des pics des ions sulfate et des ions carbonate confirme l'échange d'ions mais il est difficile d'interpréter les pics des ions polymolybdate (entre 800 et 1000 cm^{-1}) quelque soit la méthode de décomposition utilisée. Ainsi, ce spectre ne peut être utilisé pour identifier les polyoxoanions ou le mécanisme de sorption qui a lieu avec les espèces Mo(VI).

La spectroscopie Raman est quant à elle beaucoup utilisée dans la littérature pour caractériser les LDH. La Fig. 8 présente les spectres Raman des LDH avant et après la sorption avec les ions polymolybdate en conditions saturantes obtenues sur les solides. Le principe de la spectroscopie Raman et les paramètres expérimentaux utilisés sont détaillés en Annexe B.

Les spectres Raman confirment l'échange total avec les polymolybdate puisque les bandes des ions sulfate et carbonate n'apparaissent pas après échange. Les bandes du polyanion sont similaires à celles obtenues dans la littérature pour l'heptamolybdate dans les LDH.^{62-64,66}

Ces conclusions ont été faites après des expériences de sorption, qui nécessitent plusieurs préparations d'échantillons et notamment un temps de séchage du solide. Pour comprendre le mécanisme d'échange d'ions et identifier l'anion échangé, une expérience *in situ* en temps réel est nécessaire.

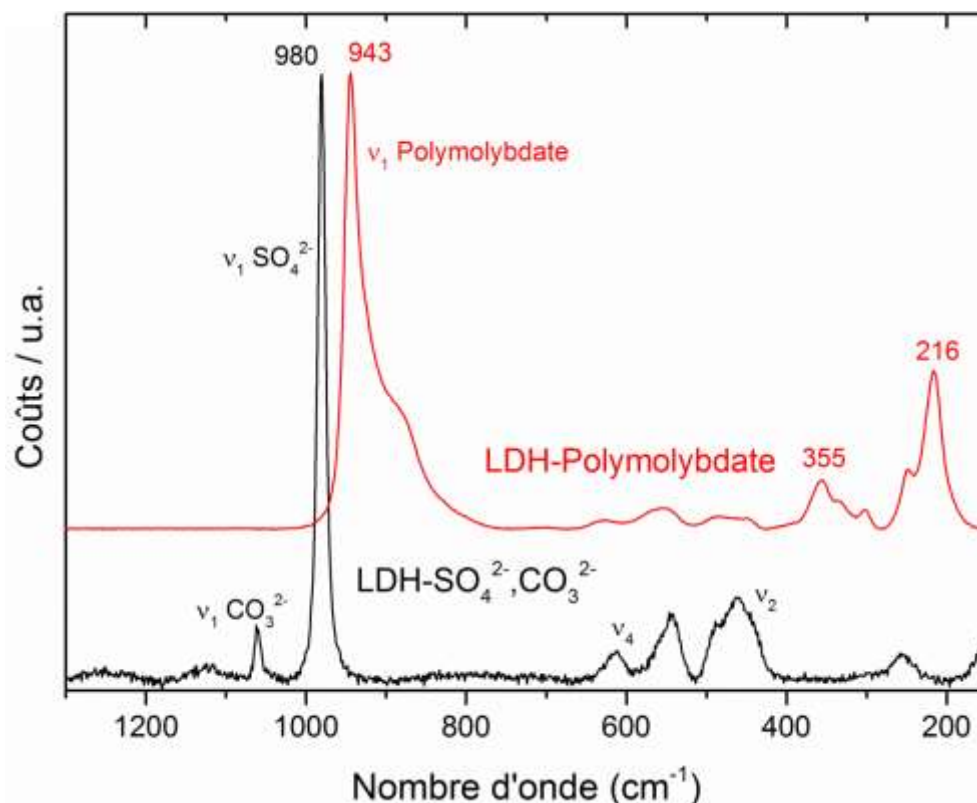


Fig. 8 Spectres Raman des LDH avant et après la sorption saturée en polymolybdate

3. CARACTERISATION *IN SITU*

3.a. IMPACT DE LA CONCENTRATION EN Mo(VI)

Les spectres ATR-IR des ions molybdate sorbés sur les hydroxydes doubles lamellaires en fonction de la concentration de la solution à pH constant sont montrés Fig. 9. Les spectres en solution aqueuse des ions libres molybdate et sulfate (0,1 M) sont également présentés pour permettre une comparaison. Les spectres de sorption ont été enregistrés avec une concentration initiale en Mo(VI) de 4.10^{-5} M à pH 7,10 correspondant au pH de la solution dégazée. Lorsqu'on augmente la concentration en molybdate, on augmente l'intensité du spectre (rapport signal/bruit). L'équilibre est atteint entre 10 et 15 min après chaque addition de molybdate.

Les spectres de sorption présentent deux bandes d'absorption (Fig. 9), celle à 822 cm^{-1} correspond à la sorption de l'anion MoO_4^{2-} dans l'interfeuillet et celle à 1106 cm^{-1} au départ des ions sulfate initialement présents dans la structure des LDH. Plus la concentration des ions sorbés augmente et plus la bande des ions sulfate diminue. Cet effet est illustré par la Fig. 10 qui présente les aires de pics des ions sulfate et molybdate en fonction de la concentration de molybdate en solution. On peut voir qu'on atteint progressivement un plateau à 10^{-3} M avec un échange de 97 % des ions sulfate initialement présents dans les LDH (calcul fait à partir des aires de bandes en tenant compte de la période de stabilisation). La Fig. 11 montre qu'il y a bien corrélation entre la sorption des ions molybdate et la désorption des ions sulfate.

Ainsi, il y a un échange d'ions entre les deux espèces au sein du LDH. Cependant aucun pic négatif n'a été observé entre 1300 - 1400 cm^{-1} , ce qui démontre la très forte affinité du LDH pour les ions carbonate.

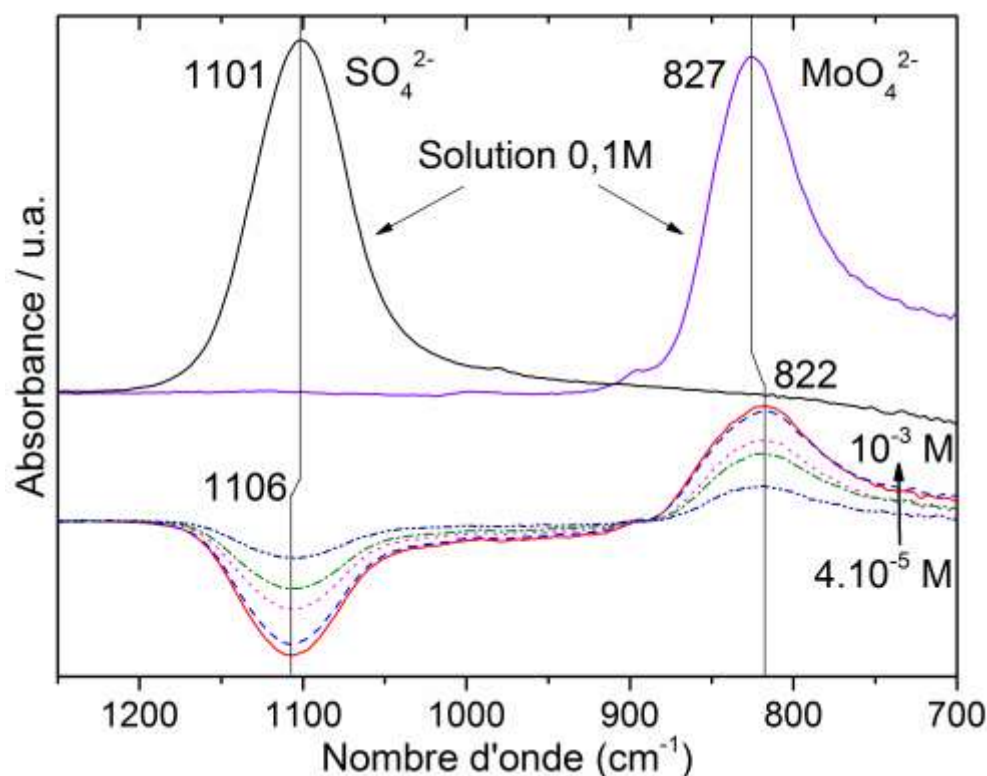


Fig. 9 Spectres des ions molybdate échangés dans les LDH pour différentes concentrations : 4.10^{-5} M, 10^{-4} M, 2.10^{-4} M, 5.10^{-4} M and 10^{-3} M à pH 7,10, et les spectres en solution des ions molybdate et sulfate (0,1 M) pour comparaison

Par comparaison avec les spectres en solution, il semble que les deux pics soient légèrement décalés de 5 cm^{-1} , et qu'il y ait une augmentation de leurs largeurs à mi-hauteur (FWHM : de 51 à 73 cm^{-1}) lorsque MoO_4^{2-} est sorbé. Il y a donc un environnement chimique plus hétérogène à l'intérieur du LDH que ce soit avant ou après la sorption.

Généralement, lorsqu'une espèce s'adsorbe sur une surface d'oxyde métallique en complexe de sphère interne, la symétrie est réduite par comparaison avec l'ion libre en solution, ce qui induit un changement significatif sur les spectres infrarouge (détails Chapitre I). A contrario, lorsque le complexe formé est en sphère externe (interactions électrostatiques ou liaisons hydrogène), il n'y a aucune nouvelle liaison chimique avec la surface et la symétrie reste globalement la même, et le spectre IR de sorption reste très similaire à celui des ions en solution, comme cela a été démontrés pour les ions sulfate sur différents substrats.⁵² De ce fait, le signal IR peut être interprété comme un simple échange anionique entre les ions sulfate et molybdate sans aucune formation de complexe de sphère interne à la surface ou à l'intérieur du LDH.

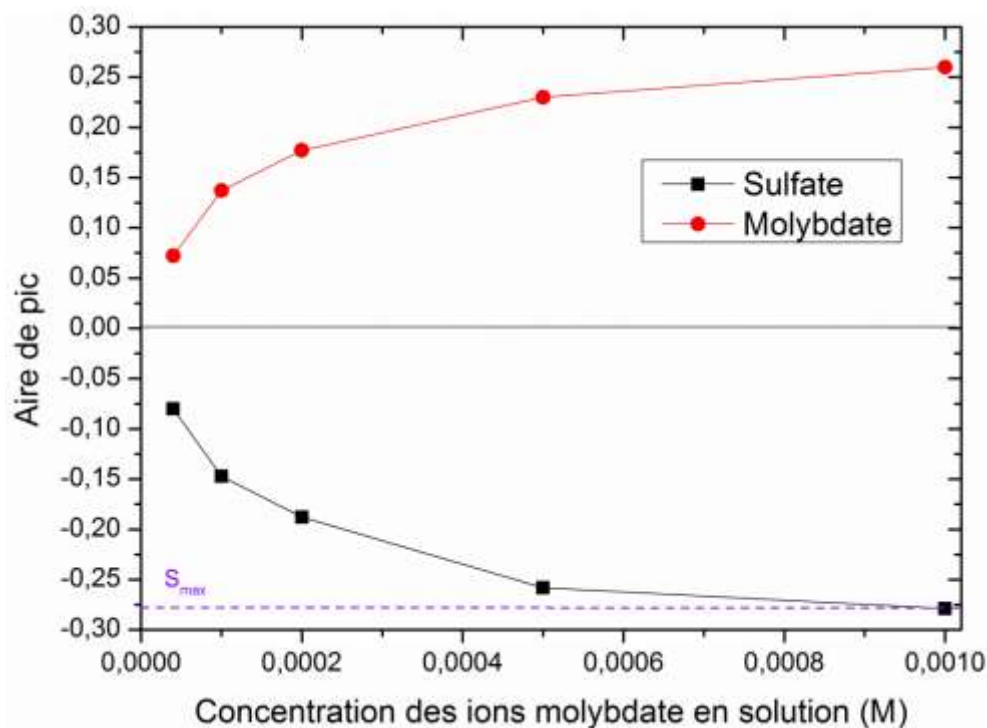


Fig. 10 Aire des pics des ions sulfate et molybdate en fonction de la concentration en solution

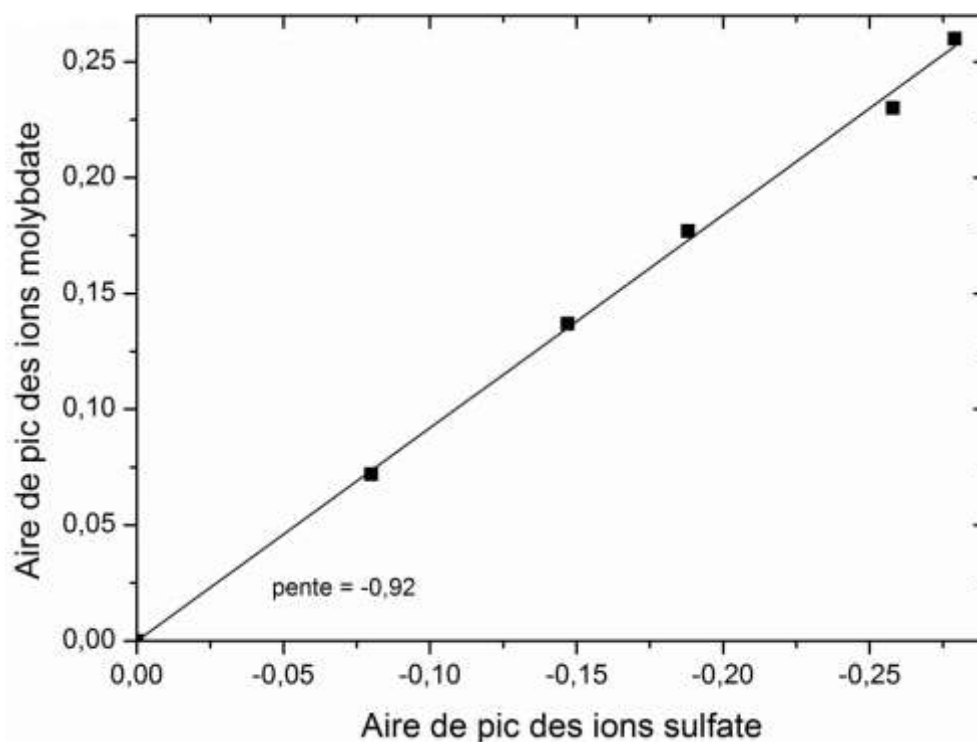


Fig. 11 Aire de pic des ions molybdate en fonction de l'aire de pic des ions sulfate

3.b. EFFET DU pH SUR LA SORPTION

Les spectres infrarouges des ions molybdate sorbés dans l'interfeuillet en fonction du pH de la solution sont représentés Fig. 12. La concentration a été fixée à 10^{-3} M de manière à ce que tous les ions sulfate (1106 cm^{-1}) soient échangés par les ions molybdate. Lorsque le pH

descend en dessous 5,80 (spectre en pointillés), la bande du MoO_4^{2-} (822 cm^{-1}) commence à diminuer et un épaulement apparaît dans les nombres d'ondes plus élevés. Plus le pH diminue et plus cette tendance est accentuée (lignes continues). Ce changement radical du spectre peut être corrélé à la polymérisation des ions molybdate. En même temps, on observe une diminution du pic des ions carbonate à 1361 cm^{-1} . La désorption de cette espèce n'avait pas été observée lors de l'ajout des ions molybdate à plus haut pH.

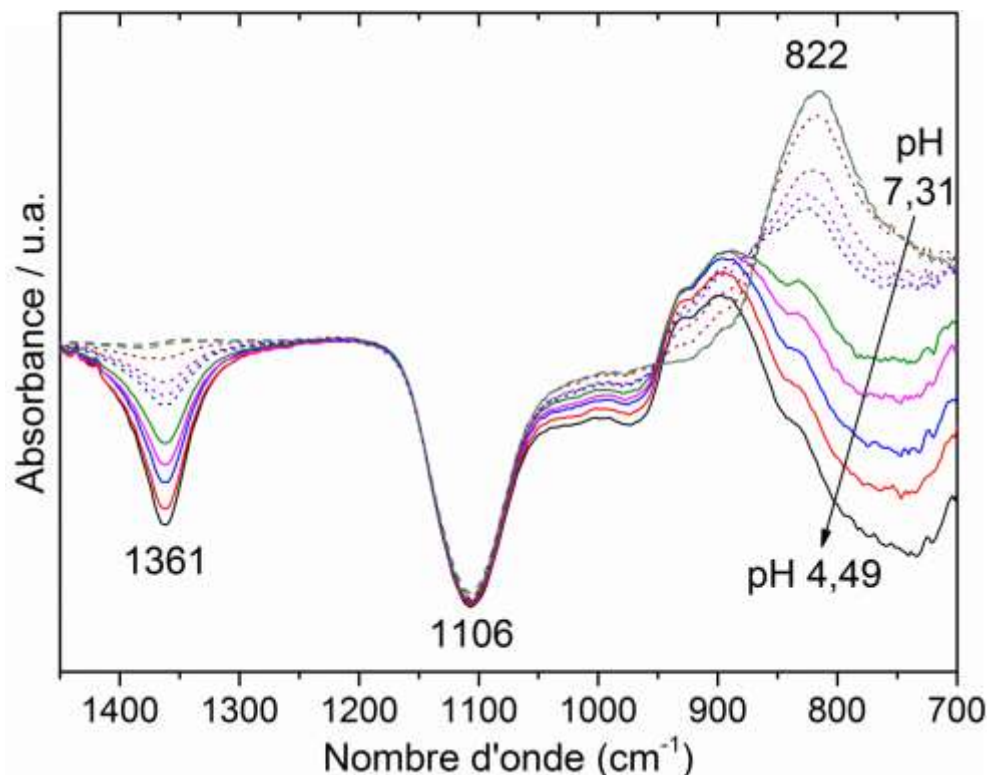


Fig. 12 Spectres ATR-IR des ions molybdate sorbés dans les LDH à 10^{-3} M pour différents pH : 7,31, 7,25, 5,80, 5,40, 5,37, 5,22, 5,07, 4,89, 4,79, 4,66 et 4,49 du haut vers le bas

Afin d'être sûrs que la désorption des ions carbonate ne provienne pas du pH, nous avons effectué une descente en pH à partir de pH 5 mais sans anion en solution. On observe une dissolution progressive des LDH à partir de pH 4,8 mais avec une cinétique assez lente (Fig. 13). A pH supérieur, le solide est stable en solution et aucun départ des ions carbonate n'est observé. Nous pouvons donc conclure que ce sont les polyanions présents dans l'interfeuillet qui entraînent la désorption des ions carbonate.

Une question possible serait de savoir si la polymérisation s'effectue à l'intérieur des LDH ou s'il y a un échange d'ions entre le monomère présent dans les LDH et les polymères en solutions. Nous avons pu répondre à cette question en suivant le protocole suivant : la solution circulante, à $\text{pH} > 7$, a été remplacée après la sorption par une solution aqueuse dégazée au même pH sans ions molybdate (Fig. 14). En diminuant le pH par des ajouts de HCl en solution, la bande des ions MoO_4^{2-} décroît, dû à l'échange avec les ions Cl^- , mais la forme du pic reste inchangée. Il n'y a donc pas apparition de polyanion dans la structure. Ce qui

démontre que la polymérisation n'a pas lieu directement à l'intérieur des LDH et que ce sont les polyanions de la solution qui s'échangent.

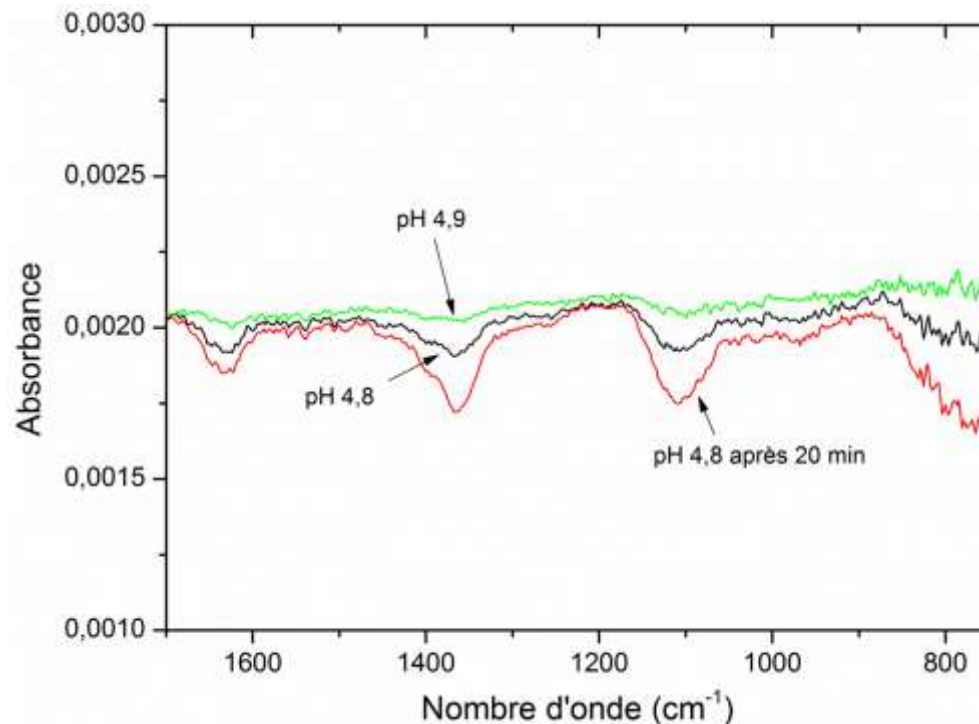


Fig. 13 Spectres ATR-IR de la stabilisation des LDH à pH acide

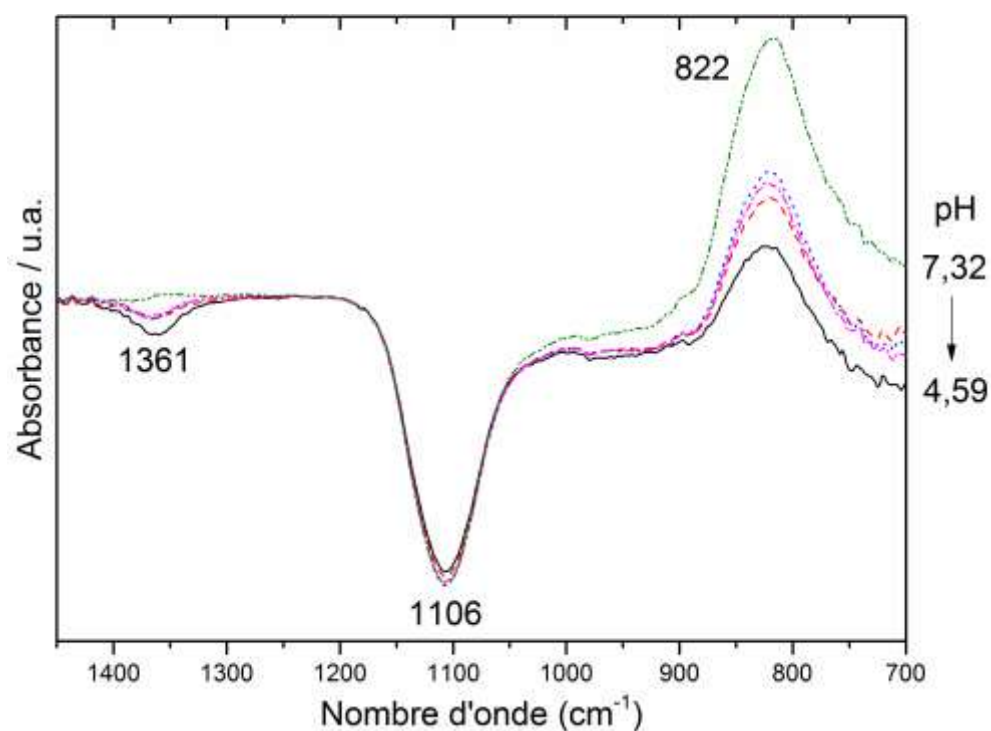


Fig. 14 Spectres IR d'un LDH sorbé avec Mo puis descente du pH avec une solution d'eau pure

3.c. DECOMPOSITION DES SPECTRES

Les spectres des ions molybdate sorbés dans les LDH en fonction du pH ont été décomposés avec le minimum de pics gaussiens nécessaires pour obtenir une évolution cohérente avec un ajustement minimum du coefficient $R^2 = 0,99$ lorsque la qualité du spectre le permet. L'évolution des aires de pics en fonction du pH est représentée Fig. 15. On peut voir la diminution progressive de la bande des ions MoO_4^{2-} corrélée avec l'apparition des pics de l'espèce polymolybdate. Les pics se décalent au fur et à mesure de la descente en pH. Le plateau d'échange est atteint vers le pH 4,8 avec des bandes à 866, 902 et 937 cm^{-1} .

Les résultats de la décomposition des pics de l'espèce polymolybdate sorbé dans les LDH, en solution aqueuse à pH 5,37 et 4,49, sont présentés Fig. 16. A pH 5,37, la présence de l'espèce polymérique est visible par l'apparition de plusieurs pics entre 850 – 950 cm^{-1} (861, 900 et 935 cm^{-1}). Comme l'environnement chimique est différent à l'intérieur des LDH, les bandes sont décalées de quelques nombres d'onde par rapport à celles en solution. Mais ces pics ont la même forme que ceux obtenus en solution aqueuse (Chapitre I : Fig. 14) pour l'ion heptamolybdate et sa forme protonée. D'après la spéciation (Chapitre I : Fig. 13) à pH 5,37 seuls les ions MoO_4^{2-} sont présents en solution. Ce qui signifie que les LDH sont de puissants capteurs d'anions heptamolybdate à l'état de trace en solution (d'après les calculs thermodynamiques le monomère est présent à 99,93%). A pH 4,49, le premier pic (829 cm^{-1}) diminue fortement jusqu'à ne contribuer que pour 8,5 % de la totalité du spectre, tandis que les trois autres pics ont augmenté. La quantité d'ion molybdate dans l'interfeuillet est donc très inférieure à celle des polyanions.

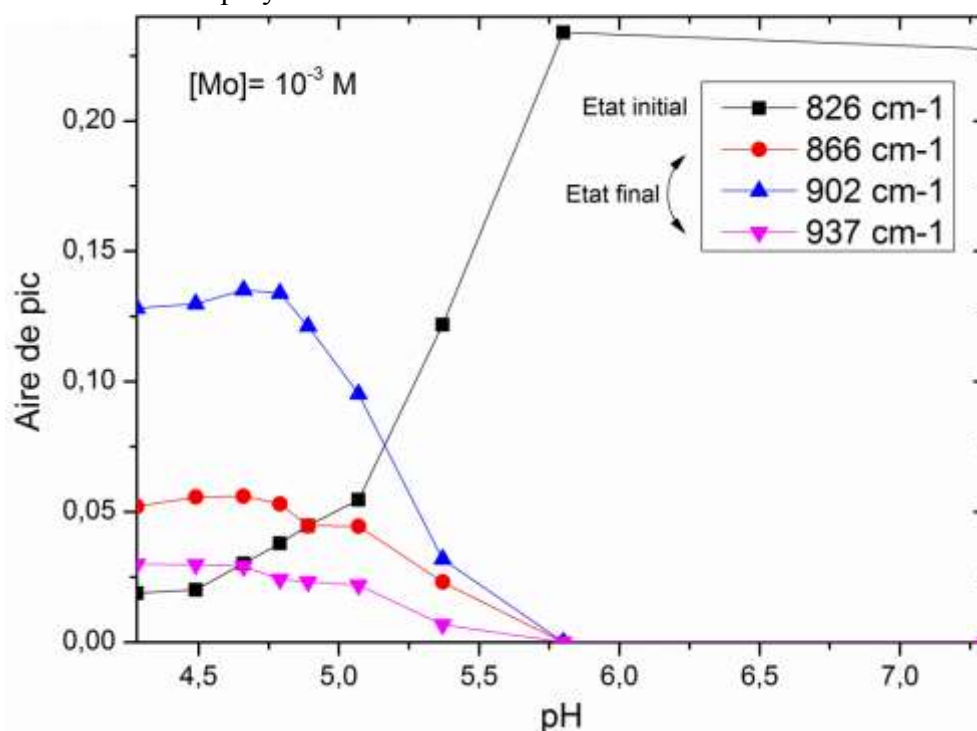


Fig. 15 Evolution des aires de pics des polymolybdate lors de la sorption dans les LDH en fonction du pH

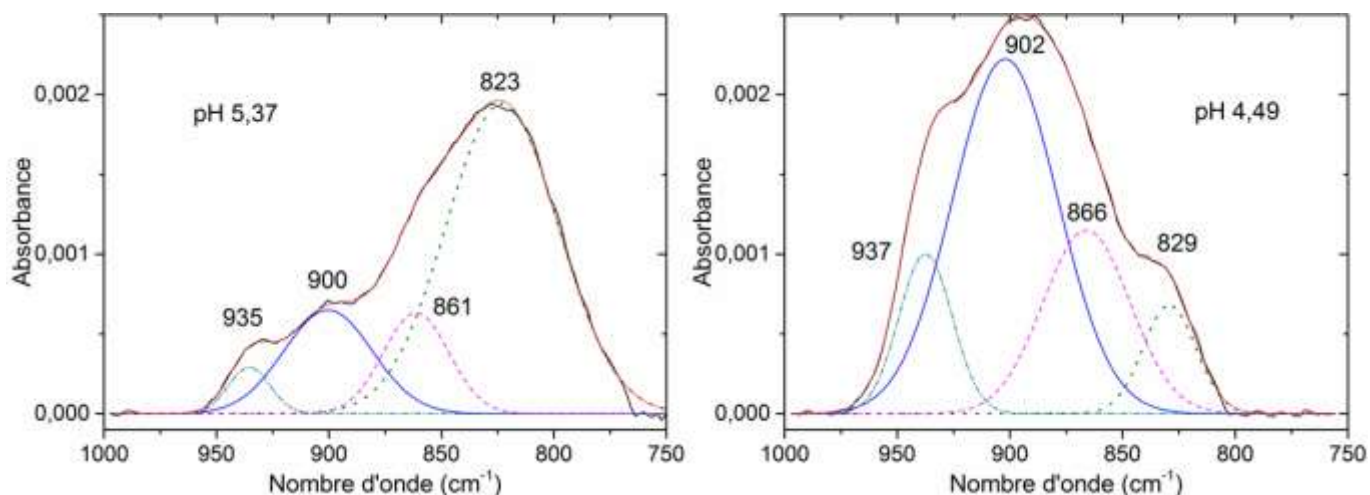


Fig. 16 Décomposition des spectres ATR-IR des Mo(VI) sorbés à pH 5,37 et 4,49 à 10^{-3} M avec quatre pics gaussiens

Les résultats de la décomposition des spectres de sorption à pH 4,49, de la solution d'ions molybdate (0,1 M) à pH 5,14 et la comparaison avec les données de la littérature sont listés Tableau 2. Isaac et al ⁷⁰ ont travaillé avec le 2-Aminopyridinium heptamolybdate trihydrate (seules les données attribuées à l'ion heptamolybdate sont présentées ici), Courcot et Bridgeman ⁷¹ ont calculé les fréquences infrarouges de l'ion heptamolybdate en phase gaz (les nombres d'onde sont environ 4% plus bas que les résultats expérimentaux en solution) et Griffith et al ⁷² ont présenté des données sur les ions polymolybdate en solution aqueuse (seuls les résultats à pH 4,8 sont retranscrits ici). Le décalage des différentes fréquences peut s'expliquer par le changement d'environnement chimique autour des ions.

Tableau 2 Résultats de la décomposition des spectres ATR-IR en solution aqueuse (0,1 M à pH 5,14) et durant la sorption dans les LDH (10^{-3} M à pH 4,49), et comparaison avec les données de la littérature ^a

Notre étude		Isaac et al ^{70 b}	Courcot et Bridgeman ^{71 c}	Griffith et Lesniak ^{72 d}	Attribution
Solution	Sorption				
			899 vw		$\nu_s(\text{Mo-O}_2)t$
933 w	937 m	930	884 w	932 m	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_2)t$
			877 vw		
		920	871 m		
895 s	902 s	895	853 s	890 s	
		880	832 s		$\nu(\text{Mo-O-Mo})$
	866 m	865	816 w		
835 s	829 w	835	804 m	835 m	

^a Intensités: s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak ^b 2-Aminopyridinium heptamolybdate trihydrate ^c Résultats calculés pour l'ion heptamolybdate en phase gazeuse ^d Heptamolybdate en solution aqueuse à pH 4,8

Nous avons pu attribuer les fréquences obtenues à différents modes de vibrations. Les hautes fréquences ($> 930 \text{ cm}^{-1}$ ou $> 870 \text{ cm}^{-1}$ pour la phase gazeuse) ont été attribuées aux

modes d'élongation de la liaison métal - oxygène terminal asymétrique ou symétrique, correspondant à la liaison la plus sensible au solvant. Les fréquences plus faibles ont été attribuées aux modes d'élongations de la structure interne des anions (bloc Mo_2O_2 ou Mo_3O_3).

Les résultats spectroscopiques ne permettent pas de distinguer l'anion heptamolybdate de sa forme protonée. Mais généralement, les anions de haute densité de charge ont une plus grande affinité avec les hydroxydes doubles lamellaires que les anions avec une valence plus faible, particulièrement lorsque le ratio $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ est élevé. Ainsi, les résultats sont en accord avec les données publiées pour l'ion heptamolybdate (Tableau 2). Cependant, Isaac et al.⁷⁰ et Courcot et Bridgeman⁷¹ ont trouvé deux pics autour de 890 cm^{-1} . Nous avons essayé d'ajouter une bande à cette fréquence mais sans amélioration de l'ajustement des spectres expérimentaux. Les bandes à 866 , 902 et 937 cm^{-1} peuvent donc être attribuées à l'ion paramolybdate (ou heptamolybdate).

D'après ces résultats, l'ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ est sorbé préférentiellement en sphère externe dans l'interfeuillet des LDH et ce, même si la concentration de cette espèce est très faible en solution. Cette conclusion appuie les résultats des études par spectroscopie Raman de la littérature⁶²⁻⁶⁴ et apporte plusieurs nouvelles données sur le mécanisme d'échange anionique qui intervient dans les LDH.

4. CONCLUSION

La sorption de Mo(VI) par une LDH ($[\text{Zn}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{SO}_4, \text{CO}_3)_{0.14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a été suivie en fonction de la concentration en molybdène et du pH. Les spectres obtenus indiquent que les ions (poly)molybdate forment des complexes de sphère externe au sein de l'espace interlamellaire. L'anion heptamolybdate est préférentiellement échangé, à cause notamment de sa charge très élevée, et peut être présent dans les LDH même dans les conditions chimiques (pH, concentration, force ionique) où il n'est présent qu'à très faible concentration en solution comparé à l'espèce monomérique ($< 0,1\%$).

En généralisant cette conclusion à d'autres espèces caractérisées par une charge anionique très élevée, on montre que les espèces sorbées dans les LDH sont susceptibles d'être présentes seulement à l'état de trace en solution.

Nous avons pu également déterminer la série d'affinité montrée directement par les résultats en ATR-IR : $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$. En y associant les résultats de DRX sur la taille de l'espace interlamellaire, le mécanisme peut être résumé par le schéma suivant (Fig. 17).

Cette étude a fait l'objet d'une publication :

A. Davantès, G. Lefèvre, In Situ Real Time Infrared Spectroscopy of Sorption of (Poly)molybdate Ions into Layered Double Hydroxides, J. Phys. Chem. A (2013) 117, 12922-12929

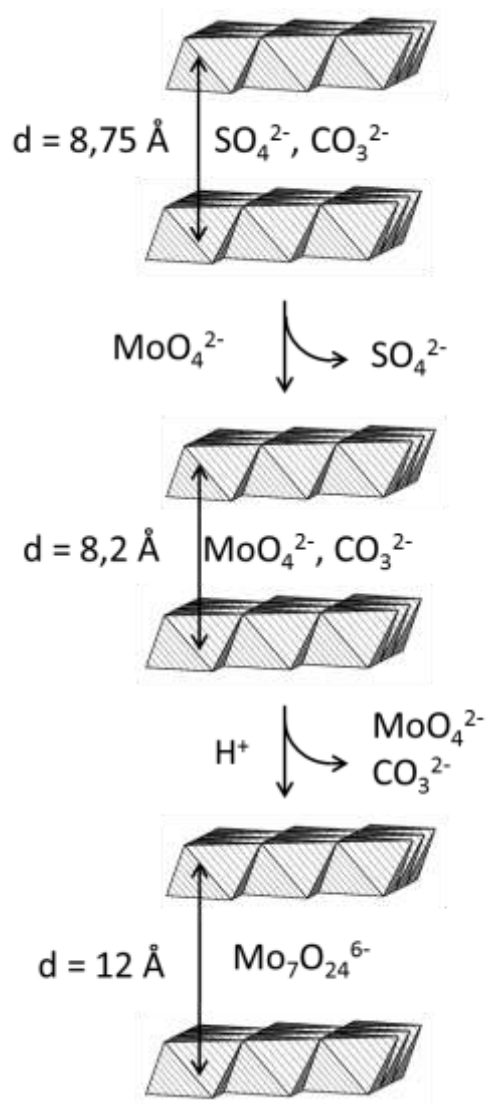


Fig. 17 Représentation schématique de l'échange de Mo(VI) dans les hydroxydes doubles lamellaires

III SORPTION DES IONS (POLY)TUNGSTATE DANS LES LDH

1. INTRODUCTION

La sorption des ions polyoxométalates (POMs) dans les LDH a fait l'objet de nombreux travaux,^{3,73-77} mais très peu ont étudié la sorption de l'ion tungstate directement.^{65,78-81} Tout comme pour l'ion molybdate, la caractérisation des LDH était réalisée indirectement sur le solide après la sorption avec des méthodes classiques, telles que la DRX, l'analyse élémentaire et la spectroscopie Raman. Cependant l'utilisation de la spectroscopie infrarouge est cette fois beaucoup plus répandue, permettant une meilleure comparaison avec les spectres de références.

L'objectif de cette partie est d'identifier les mécanismes d'échange d'ions et la spéciation des espèces polytungstates sorbées dans les LDH en les comparant avec les résultats obtenus pour les ions polymolybdate. Après la caractérisation *ex situ* des expériences réalisées pendant 24 heures ou plus, et la comparaison avec les résultats de la littérature, cette étude se focalise sur les spectres infrarouge *in situ* en temps réel pour différentes concentrations de W(VI) et pH lors de la sorption dans les LDH.

2. CARACTERISATION *EX SITU*

Quatre expériences ont été menées dans différentes conditions saturantes à pH 5,50 :

- LDH avec une solution de Na_2WO_4 à 10^{-2} M en contact pendant 24 heures,
- LDH avec une solution de Na_2WO_4 à 10^{-2} M en contact pendant 1 semaine,
- LDH avec une solution de Na_2WO_4 à 10^{-2} M, préparée une semaine avant, mise en contact pendant 24 heures,
- LDH avec une solution de α -metatungstate : $\text{Na}_6\text{O}_{39}\text{W}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 10^{-3} M en contact pendant 24 heures de manière à avoir une quantité de tungstène en solution du même ordre dans toutes les conditions expérimentales.

Le pH 5,50 a été choisi comme étant le meilleur compromis entre la stabilité des LDH et l'état de polymérisation des ions tungstate en solution. Les protocoles expérimentaux sont détaillés en Annexe C. Les solides obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, ICP-AES et spectroscopie ATR-FTIR et Raman.

2.a. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les diffractogrammes X de la phase LDH originelle (a) et des phases LDH obtenues après la sorption (b-e) sont présentés Fig. 18. Les diffractogrammes obtenus ont une très faible intensité et présentent des pics larges caractéristiques d'un désordre structural encore plus prononcé que lors de la sorption des ions heptamolybdate en conditions saturantes (Fig. 6). En effet, si l'on regarde la structure des LDH après sorption par microscope électronique à

balayage (Fig. 19), on peut voir que la structure initiale en rose de sable a complètement éclatée.

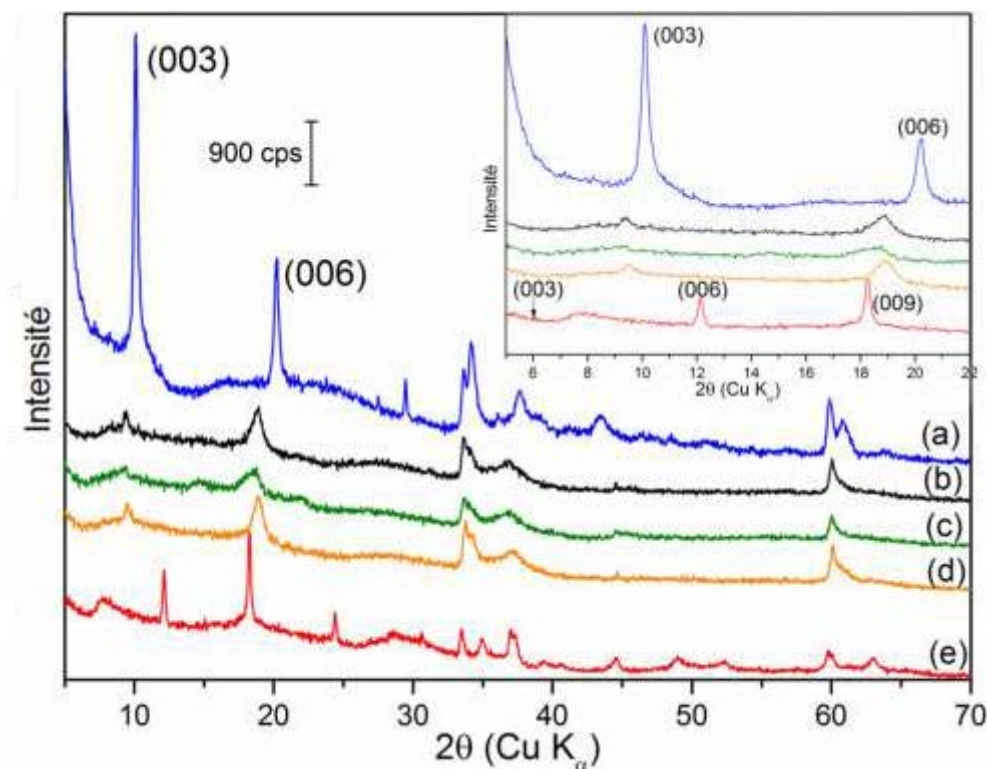


Fig. 18 Diagramme de diffraction des rayons X des phases (a) LDH-(SO₄,CO₃), (b) LDH-W 1 jour, (c) LDH-W 1 semaine, (d) LDH-W solution vieillie, (e) LDH-W₁₂

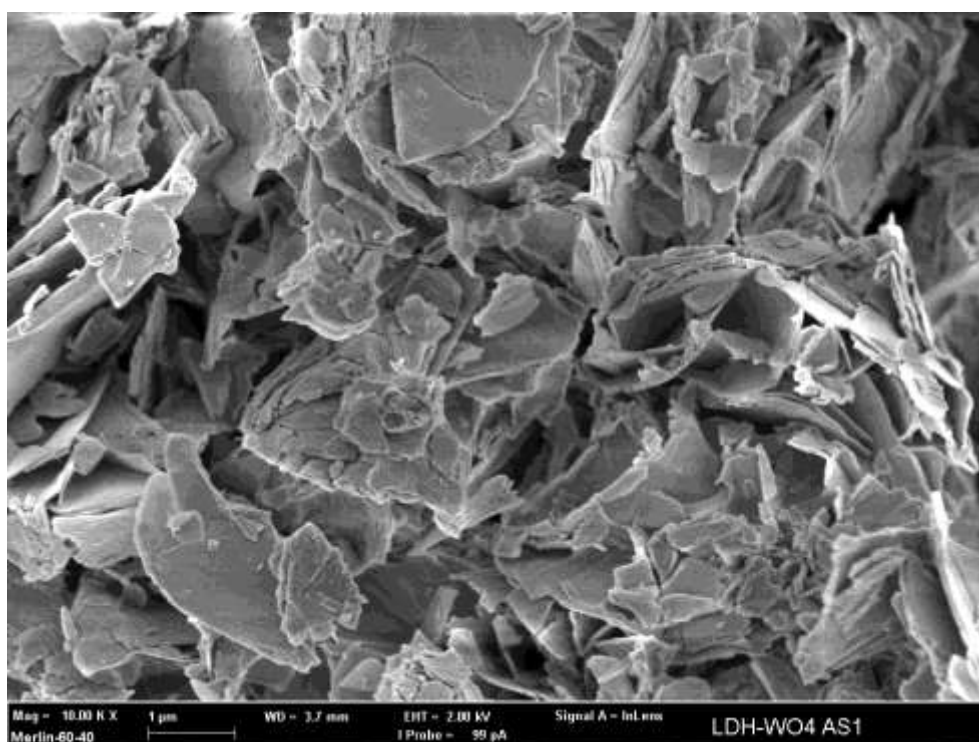


Fig. 19 Image MEB des LDH-W 1 semaine

Sur les diffractogrammes après sorption, on observe un décalage des réflexions (003) et (006) vers des angles plus faibles, ce qui indique qu'il y a eu un échange total dans les différentes conditions expérimentales. On obtient une augmentation de la distance interlamellaire $d = 9,40 \text{ \AA}$, par rapport à la LDH d'origine ($d = 8,75 \text{ \AA}$), dans les trois cas de sorption avec Na_2WO_4 à pH 5,5. Cela ne laisse qu'un espace de $4,6 \text{ \AA}$ entre les feuillets des LDH, après soustraction de la taille du feuillet ($4,8 \text{ \AA}$).

Del Arco et al ^{78,79} ont observé que la diminution de la distance interlamellaire dépendait du temps de contact avec la solution durant l'échange, impliquant une différence d'orientation et d'interaction entre l'anion échangé et le feuillet. Ils ont calculé qu'une distance aussi petite correspondrait à l'anion paratungstate A ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) avec son axe C_2 perpendiculaire au feuillet (structure semblable à celle de l'ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, Chapitre I : Fig. 12) mais sans sa sphère d'hydratation, induisant un contact direct avec la structure du feuillet par déplacement des groupements OH de la surface du feuillet par les atomes d'oxygène de l'anion polytungstate (schéma de la structure représenté Fig. 20). Ce type de structure a déjà été suggérée par Wang et al ⁸² pour différents LDH sorbés avec des POMs. Cette conformation particulière serait induite par des défauts de structure pendant la réaction de sorption créés par le départ de groupes OH en même temps que la dissolution du cation divalent. Le mécanisme de sorption comporterait donc deux étapes : tout d'abord un échange d'ions entre les ions carbonate et les ions sulfate présents dans l'interfeuillet avec l'ion paratungstate, et ensuite une réorientation du polyanion et la perte de sa sphère d'hydratation en quelques heures, entraînant des interactions très fortes entre le feuillet et le polyanion.

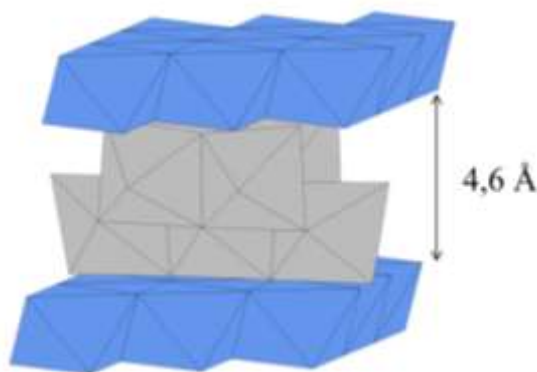


Fig. 20 Représentation schématique de la sorption de l'ion paratungstate A ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) dans les LDH

Selon la spéciation de l'ion tungstate (Chapitre I : Fig. 19), à pH 5,5 il y a deux espèces majoritaires : $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ nommées respectivement le paratungstate A et B. Or le paratungstate B est beaucoup plus gros que le A, avec une largeur minimum de $7,5 \text{ \AA}$ alors que la distance la plus petite pour l'ion $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ est de $4,6 \text{ \AA}$ (Chapitre I : Fig. 12 et 17). Afin de mieux comprendre le comportement des LDH face à une espèce très grosse comme le paratungstate B, nous avons effectué une expérience supplémentaire avec l'ion metatungstate (Fig. 18 (e)). En effet, même si la structure du paratungstate B peut être trouvée dans de

nombreux solides, sa solubilité est tellement limitée qu'il ne peut être dissous en solution.⁸³ Ce problème peut être contourné par l'utilisation de l'ion α -metatungstate $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$, possédant une structure proche du paratungstate B (Chapitre I : Fig. 18), mais avec une grande stabilité thermodynamique en solution. Ainsi, seul cet anion sera présent en solution lors de la sorption.

Sur le diffractogramme (Fig. 18, (e)) toutes les harmoniques peuvent être attribuées au LDH- $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$; la première harmonique est trop faible pour être visible mais grâce au $d_{006} = 7,28 \text{ \AA}$ ($2\theta = 12,13^\circ$), on peut remonter à la distance interlamellaire $d = 14,5 \text{ \AA}$, ce qui correspond aux résultats obtenus dans de nombreuses études pour ce composé.^{65,74-76,84}

D'après ces résultats, l'anion sorbé dans les LDH avec un espace interlamellaire de $4,6 \text{ \AA}$, issu d'une solution Na_2WO_4 , ne peut être que le paratungstate A : $W_7O_{24}^{6-}$.

2.b. ICP-AES

Tout comme avec les ions molybdate, la charge de l'anion $[(WO_4)_pH_q]^{(2p-q)-}$ intercalé doit compenser l'excès de charge positive induite par les ions Al^{3+} (vs. Zn^{2+}). Les résultats obtenus par ICP-AES sont présentés Tableau 3. Le rapport Zn/Al est autour de 2,5 pour les trois expériences de sorption avec Na_2WO_4 et de 2,61 avec le metatungstate, ce qui est légèrement plus faible que le ratio d'origine mais plus élevé que celui mesuré lors de la sorption des ions molybdate (voir Tableau 1). En effet, la solution est moins acide, pH 5,5 au lieu de pH 4,5 et comme la LDH est beaucoup plus stable à ce pH, il y a moins de risque de dissolution.

Tableau 3 Composition chimique des LDH avant et après la sorption de Na_2WO_4

Echantillon	Composition chimique (mmol/g)				Ratio Molaire	Formule empirique
	Zn	Al	DiAn*	W	Zn:Al	
LDH- SO_4, CO_3	6,51	2,4	1,2	0	2,72	$[Zn_{0,73}Al_{0,27}(OH)_2](SO_4, CO_3)_{0,14}.mH_2O$
LDH-W 1 jour	4,08	1,63	0,21	1,41	2,50	$[Zn_{0,71}Al_{0,29}(OH)_2](SO_4, CO_3)_{0,04}(W_7O_{24})_{0,247}.mH_2O$
LDH-W 1 semaine	3,87	1,57	0,12	1,56	2,47	$[Zn_{0,71}Al_{0,29}(OH)_2](SO_4, CO_3)_{0,02}(W_7O_{24})_{0,286}.mH_2O$
LDH-W Vieillit	4,53	1,79	0,31	1,35	2,54	$[Zn_{0,72}Al_{0,28}(OH)_2](SO_4, CO_3)_{0,05}(W_7O_{24})_{0,214}.mH_2O$
LDH- W_{12}	4,22	1,62	0	3,26	2,61	$[Zn_{0,72}Al_{0,28}(OH)_2](H_2W_{12}O_{40})_{0,047}.mH_2O$

* DiAn = Concentration des ions sulfate (et carbonate) compensant en théorie l'excès de charge de Al^{3+} vs. Zn^{2+}

Les anions sulfate et carbonate ne sont totalement échangés que lors de la sorption du metatungstate, bien qu'ils ne soient présents qu'en très faibles quantités dans les autres LDH. Nous n'avons présenté que la quantité d'ions sulfate et carbonate théorique dans le Tableau 3,

c'est-à-dire la quantité complémentaire des ions polytungstate pour compenser l'excès de charge du feuillet.

D'après la composition chimique obtenue, il est possible de confirmer la présence de l'ion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ dans les LDH mais pas celle de l'ion paratungstate A. En effet, les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'avoir les deux ions paratungstate à l'intérieur de la structure. Il n'est donc pas possible de distinguer par ICP-AES lequel de ces deux anions a été sorbé dans les LDH. Cependant, nous avons vu par DRX que la taille de l'espace interlamellaire ne correspondait pas à l'ion paratungstate B qui est beaucoup trop gros. Il est donc très probable que ce soit l'ion paratungstate A ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$) qui soit présent à l'intérieur des LDH. Les formules empiriques de ces composés ont été calculées en fonction de cet ion dans le Tableau 3.

2.c. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN

Les spectres infrarouge des poudres obtenues après la sorption des ions metatungstate, et après la sorption des ions polytungstate pendant une semaine, ainsi que le spectre des ions metatungstate (0,1 M) en solution sont présentés Fig. 21.

La comparaison avec le spectre en solution des ions metatungstate montre que les pics entre 820 et 1000 cm^{-1} sont identiques mais beaucoup plus larges, trahissant la diversité de l'environnement chimique au sein de l'espace interlamellaire, ainsi qu'un décalage du pic à 782 cm^{-1} attribué à la vibration de la structure interne de l'anion. On remarque également que les deux spectres de sorption sont différents l'un de l'autre et que celui de l'ion $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ressemble beaucoup à celui de l'ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ mais à des nombres d'ondes légèrement plus élevés.

Les mêmes poudres ont été analysées par spectroscopie Raman (Fig. 22). La sorption de l'ion metatungstate dans les LDH est validée puisque les spectres Raman des poudres de metatungstate et des LDH après la sorption sont très similaires. La bande de sorption dans les LDH des ions $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ne présente pas de pic à 980 cm^{-1} , vibration caractéristique d'un complexe W_{12} , il n'y a donc que cet ion présent dans la structure.

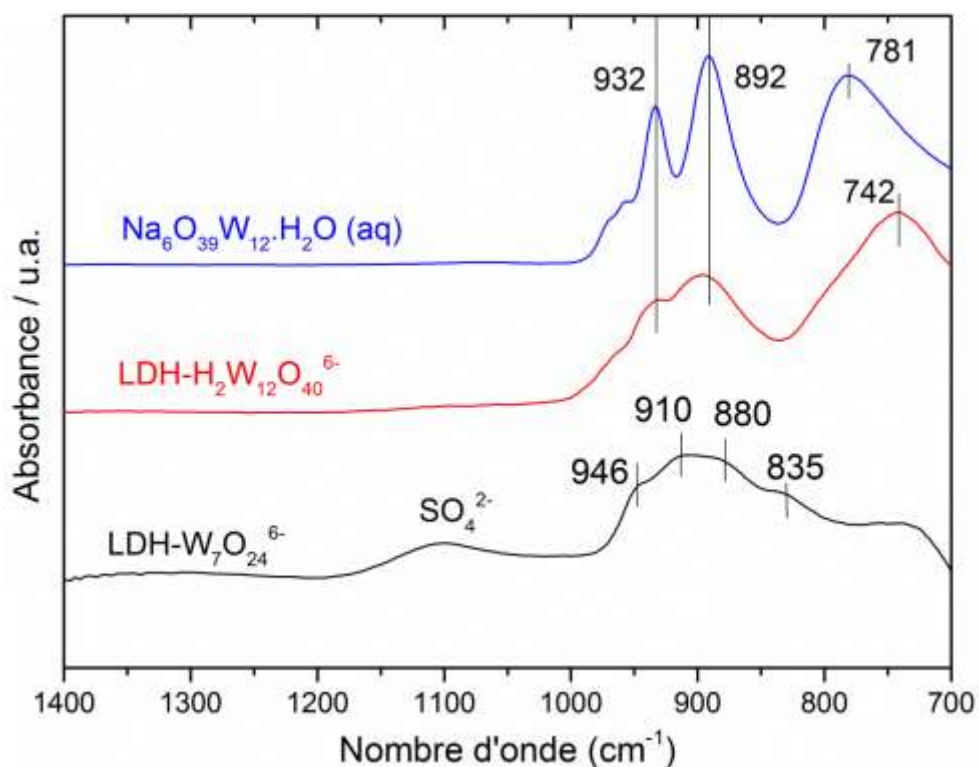


Fig. 21 Spectres ATR-FTIR du metatungstate en solution (0,1 M) et des poudres de LDH sorbés avec les ions metatungstate et les ions polytungstate

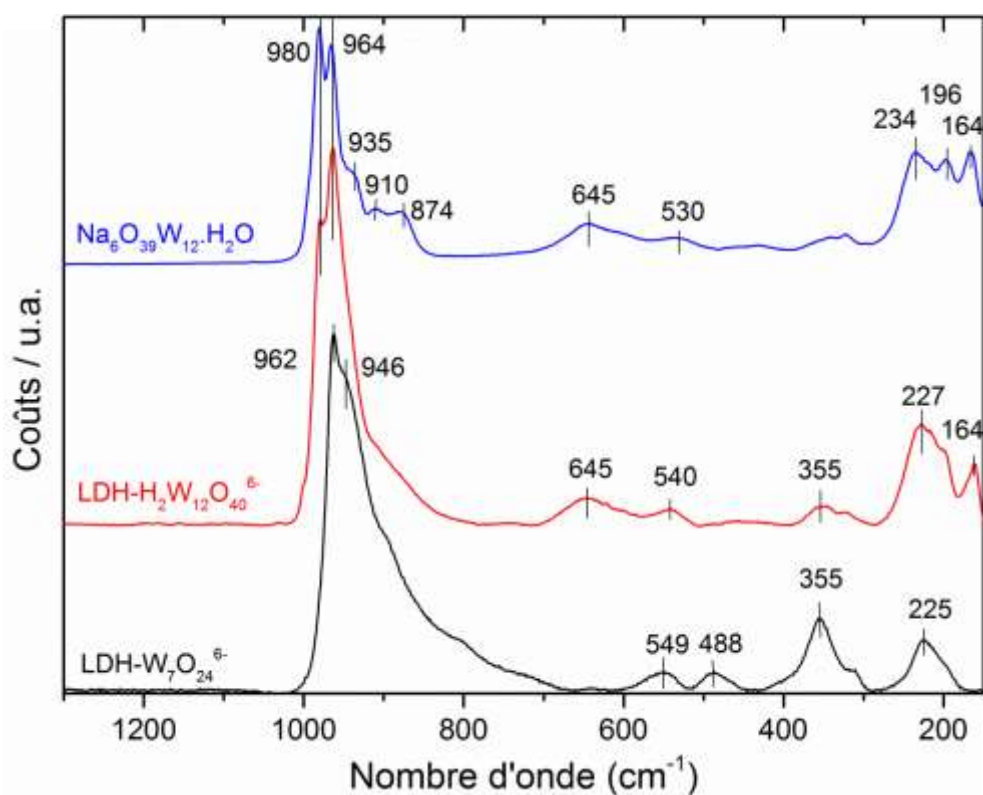


Fig. 22 Spectres Raman des poudres de metatungstate et des LDH après sorption avec les ions polytungstate et metatungstate

Pour confirmer cette attribution, faite sur des échantillons séchés après la sorption, et identifier le mécanisme de sorption, une analyse *in situ* des ions lors de la sorption est nécessaire.

3. CARACTERISATION *IN SITU*

3.a. IMPACT DE LA CONCENTRATION EN W(VI)

Les spectres infrarouge des ions tungstate sorbés sur les LDH en fonction de la concentration de la solution à pH 6,90 sont représentés Fig. 23. Le spectre en solution aqueuse des ions tungstate libres (WO_4^{2-}) à 0,1 M est également représenté pour comparaison. L'augmentation de la concentration augmente la qualité du spectre mais globalement les spectres après sorption sont peu intenses. L'équilibre est atteint entre 15 et 20 min après chaque addition de tungstate de sodium.

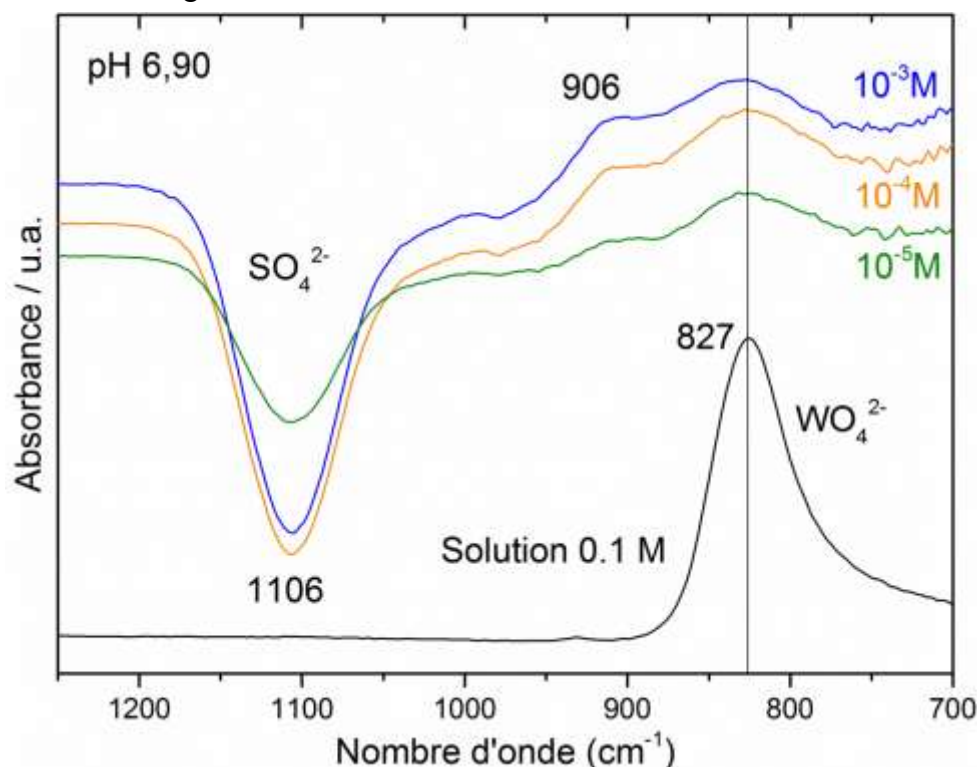


Fig. 23 Spectres ATR-FTIR des ions tungstate échangés dans les LDH pour différentes concentrations : 10^{-5} M, 10^{-4} M et 10^{-3} M à pH 6,9, et le spectre en solution des ions tungstate (0,1 M) pour comparaison

Les spectres présentent deux bandes (Fig. 23), l'une à 1106 cm^{-1} correspondant au départ des ions sulfate et l'autre entre 700 et 950 cm^{-1} correspondant à la sorption des ions tungstate dans les LDH. Il n'y a pas d'échange avec les ions carbonate des LDH (zone non répertorié). L'échange entre les ions sulfate et tungstate est beaucoup plus efficace que lors de la sorption avec les ions molybdate. En effet, il suffit de 10^{-4} M de W(VI) pour échanger plus de 90 % des ions sulfate présents dans l'espace interlamellaire du LDH alors qu'il en faut dix fois plus dans le cas de Mo(VI).

Contrairement au cas des ions molybdate, les spectres solution/sorption ne sont pas identiques. Lors de la sorption, il y a un pic large à 827 cm^{-1} et un épaulement à 906 cm^{-1} alors que la solution ne présente que le pic à 827 cm^{-1} . Ce qui indique un changement de symétrie ou de structure des ions tungstate lors de l'échange d'ion, pouvant être induit par un phénomène d'adsorption des ions sur le feuillet des LDH (sphère interne) ou la polymérisation des ions. Or à pH 6,90, d'après le diagramme de spéciation (Chapitre I : Fig. 19) il n'y a pas de polymères présents en solution (monomère > 99,99 %).

Pour savoir si le changement du spectre ne provenait pas d'un phénomène d'adsorption des ions, nous avons mis en contact une solution de tungstate de sodium avec des LDH saturés en ions carbonate de pH 10,50 à 7,50. L'ion tungstate seul ne peut pas s'échanger avec les ions carbonate à ces pH, donc seul l'adsorption peut conduire à un signal. La morphologie particulière des LDH (rose des sables) et leur petite taille ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$) est compatible avec les limites de détection du spectromètre infrarouge pour l'adsorption de surface. Les spectres obtenus ne présentent aucun signal (spectres non montrés). On peut donc en conclure que lors de la sorption des ions tungstate WO_4^{2-} sur les LDH à pH 6,90, il y a un début de polymérisation des anions en solution qui se retrouvent captés par les LDH. Ce sont ces polymères qui induisent une augmentation de la bande à 906 cm^{-1} lors de l'échange anionique. Ainsi l'ion tungstate polymérise beaucoup plus facilement que l'ion molybdate en solution, ce qui est compatible avec calculs thermodynamiques faites en solution dans le Chapitre I.

3.b. EFFET DU PH SUR LA SORPTION

Les spectres ATR-FTIR des ions tungstate sorbés dans les LDH en fonction du pH de la solution sont représentés Fig. 24. La concentration a été fixée à 10^{-3} M afin d'assurer l'échange total entre les ions tungstate et les ions sulfate. A partir de pH 8,07 la bande des ions WO_4^{2-} (827 cm^{-1}) commence à diminuer alors que l'épaulement augmente. A des pH plus bas on observe l'apparition de nouveaux pics entre 850 et 1000 cm^{-1} et le départ des ions carbonate avec le pic à 1361 cm^{-1} . Le changement du spectre correspond à la polymérisation des ions tungstate qui entraîne la désorption des ions carbonate présents dans les LDH, de la même manière que lors de la polymérisation de l'anion molybdate. On remarque également que le spectre des ions polytungstate sorbés dans les LDH est différent de ceux obtenus lors de la polymérisation en solution (Chapitre I : Fig. 20). Il est donc possible qu'il n'y ait eu qu'une seule des deux espèces paratungstate qui se soit échangée à l'intérieur des hydroxydes doubles lamellaires.

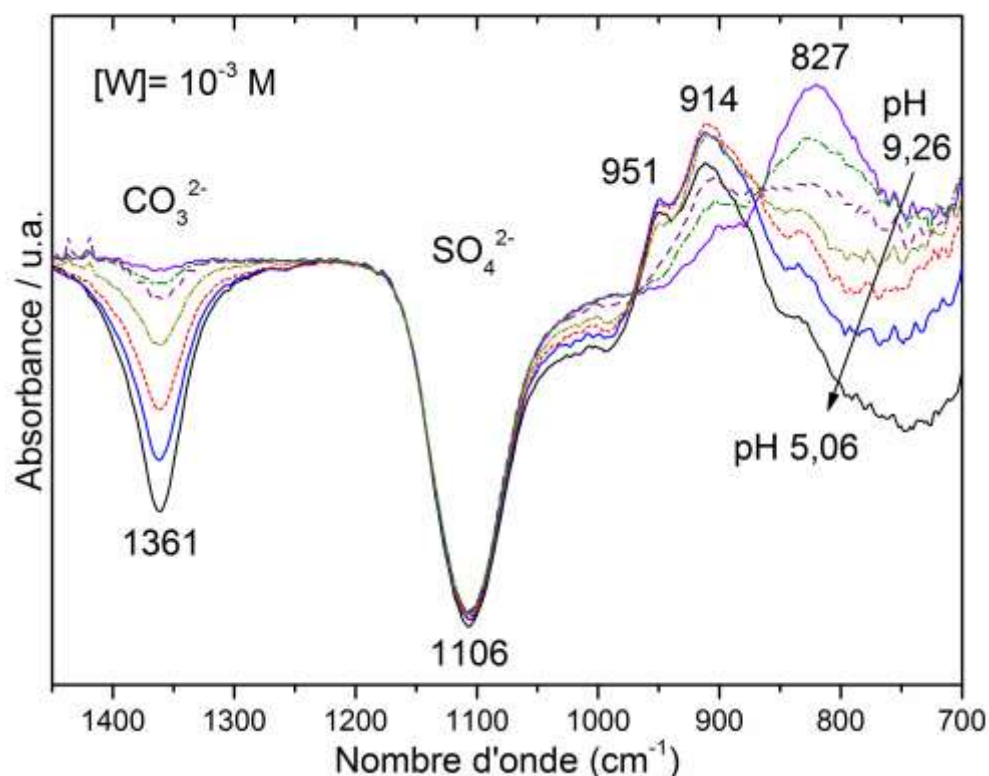


Fig. 24 Spectres ATR-FTIR des ions tungstate sorbés dans les LDH à 10^{-3} M pour différents pH : 9,26, 8,07, 6,15, 5,90, 5,68, 5,33 et 5,06 (du haut vers le bas)

3.c. DECOMPOSITION DES SPECTRES

La mauvaise qualité des spectres de sorption des ions polytungstate dans les LDH ne permet pas d'effectuer une décomposition très précise avec un coefficient $R^2 = 0,99$, sauf pour les derniers spectres dont la meilleure qualité permet d'obtenir $R^2 = 0,999$. Les résultats de décomposition obtenus sur l'ensemble des spectres sont présentés Fig. 25. On observe une diminution de la bande des ions tungstate, notamment lorsque les autres bandes du polyanion apparaissent à pH 6,15.

Les résultats de la décomposition des pics de l'ion polytungstate sorbé dans les LDH en solution aqueuse à pH 5,06 avec des pics gaussiens sont présentés Fig. 26. La présence de l'espèce polymérique est visible avec les trois pics présents entre 850 – 1000 cm^{-1} (878, 914 et 951 cm^{-1}).

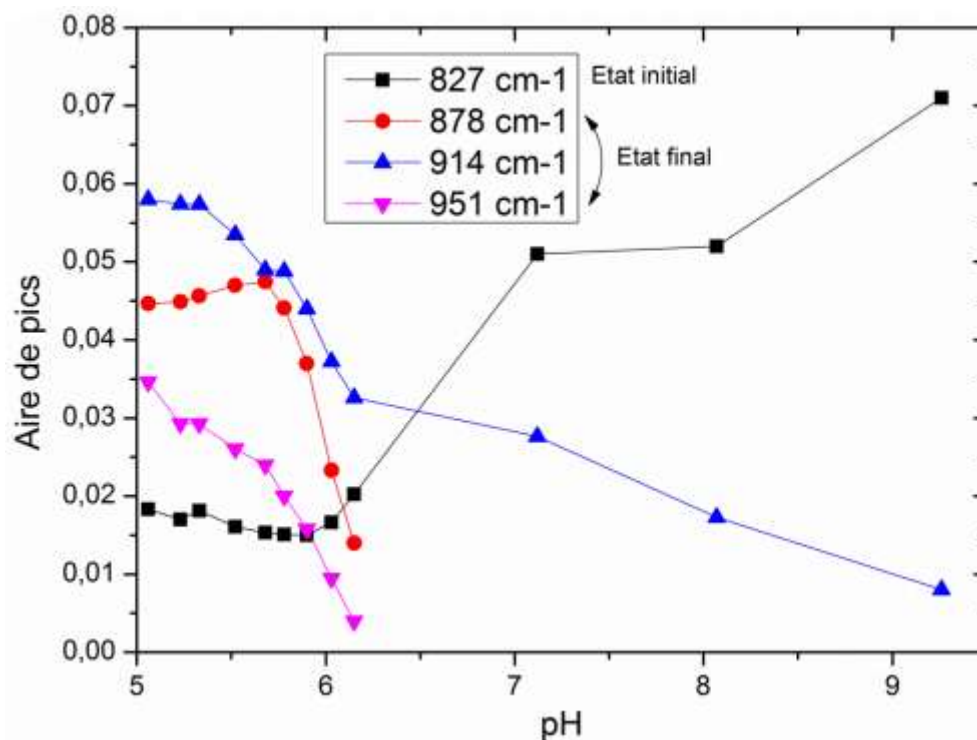


Fig. 25 Evolution des aires de pics des ions polytungstate lors de la sorption dans les LDH en fonction du pH

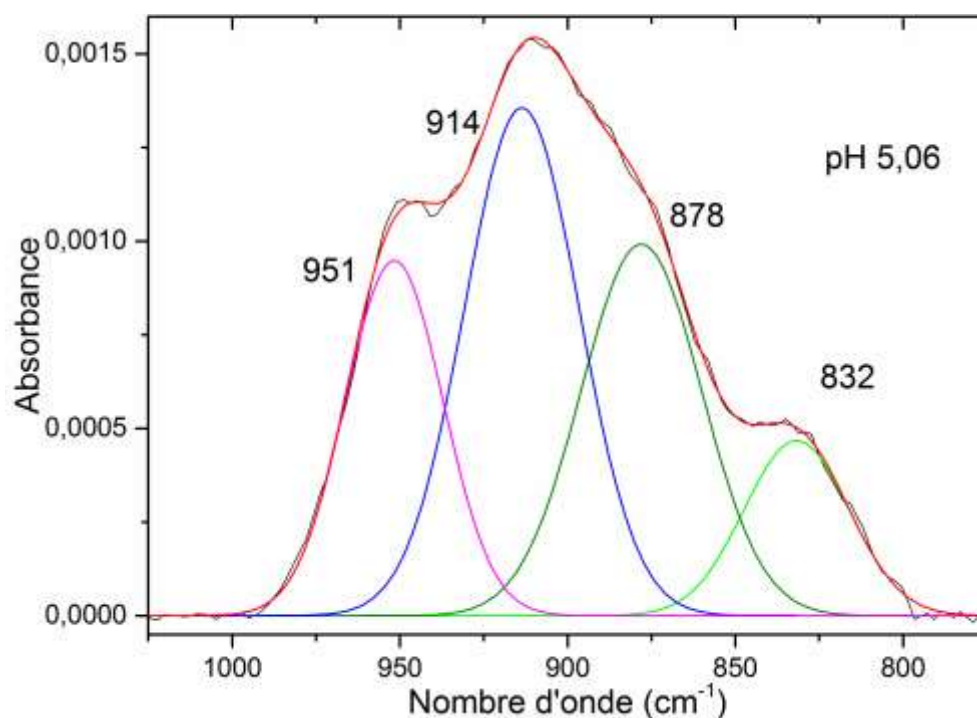


Fig. 26 Décomposition du spectre à pH 5,06 lors de la sorption de W(VI) à 10^{-3} M en quatre pics Gaussiens

Le Tableau 4 présente les résultats obtenus lors de la sorption des ions polytungstate à pH 5,06 et des ions polymolybdate à pH 4,49 comparés aux données de dans la littérature. Del

Arco et al ⁷⁸ ont travaillé sur une LDH de type Mg_2Al sorbé avec des ions paratungstate, les résultats présentés sont ceux de l'anion paratungstate A greffé dans les LDH. Guo et al ⁸⁰ ont travaillé sur les polyoxometalates de type tungstène sorbés dans différents LDH, et seuls sont présentés les résultats sur le paratungstate A en solution et après la sorption. Enfin George et al ⁸⁵ ainsi que Courcot et Bridgeman ⁷¹ ont travaillé respectivement sur l'ion paratungstate B et l'ion paratungstate A dont les résultats ont été calculés en phase gazeuse. Le décalage de quelques cm^{-1} peut s'expliquer par un environnement chimique différent. La même attribution des modes de vibrations ne peut être faite que lors de la sorption de l'ion heptamolybdate.

D'après ces résultats, le spectre calculé par George et al ⁸⁵ de l'ion paratungstate B ne correspond pas à celui de l'espèce adsorbée dans les LDH. En effet, l'ion $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$ présente plus de pics et notamment des bandes autour de 850 cm^{-1} avec une très forte intensité. Si l'on compare le spectre et les résultats de décomposition des polytungstate dans les LDH avec ceux obtenus lors de la sorption de l'anion heptamolybdate, on observe une forte similitude mais avec un décalage de $12\text{-}14\text{ cm}^{-1}$. Ce qui est en adéquation avec le fait que la structure de l'ion paratungstate A ($W_7O_{24}^{6-}$) est la même que celle de l'ion heptamolybdate mais avec une structure plus rigide entraînant un décalage du spectre vers les longueurs d'ondes supérieures. ⁸⁶ De plus, les résultats sont en accord avec les données de la littérature et notamment avec celles obtenues sur des LDH- W_7O_{24} , avec une seule différence pour le mode de vibration $\nu_{as}(W-O_2)t$ correspondant à la vibration la plus sensible à l'environnement chimique.

Tableau 4 Résultats de la décomposition des spectres durant la sorption des ions polytungstate à pH 5,06, des anions polymolybdate à pH 4,49, et la comparaison avec les données de la littérature ^a

Sorption		Del Arco et al ⁷⁸	Guo et al ⁸⁰	George et al ⁸⁵	Courcot et Bridgeman ⁷¹	Attribution
LDH-W	LDH-Mo	LDH- W_7O_{24}	LDH- W_7O_{24}	$H_2W_{12}O_{42}^{10-}$	$W_7O_{24}^{6-}$ th	
951 m	937 m	950	953	950 sh	928 w	$\nu_s(W-O_2)t$
914 s	902 s	925	922	936 s	915 m	$\nu_{as}(W-O_2)t$
					913 w	$\nu_s(W-O_2)t$
				890 sh	884 m	
					872 vw	
878 m	866 m	878	880	872 vs	866 vs	
					864 m	$\nu(W-O-W)$
				838 vs	844 s	
832 w	829 w		831		830 m	
				807 sh	821 m	

^a Intensités: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder.

D'après ces résultats, c'est l'anion $W_7O_{24}^{6-}$ qui est sorbé préférentiellement en sphère externe dans l'interfeuillet des LDH. On démontre ainsi que la taille de l'anion a également

son importance, un anion trop gros par rapport à la taille de l'espace interlamellaire initial aura moins de facilité à s'échanger et ce même s'il possède une charge très élevée.

Afin de valider cette attribution et ainsi identifier le spectre du paratungstate A, nous avons effectué des calculs de DFT sur cet anion. La structure et le spectre vibrationnel ont ainsi été vérifiés. Cette partie est détaillée dans le Chapitre IV.

4. CONCLUSION

La sorption de W(VI) par une LDH ($[\text{Zn}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{SO}_4, \text{CO}_3)_{0.14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a été suivie en fonction de la concentration en tungstène et du pH. Les spectres obtenus indiquent que les ions (poly)tungstate sont formés très tôt au sein des LDH et qu'ils sont sorbés par des complexes de sphère externe au sein de l'espace interlamellaire. Nous avons mis en évidence l'impact de la taille de l'anion en solution pour l'échange d'ions. En effet, même s'il a une charge plus faible, c'est l'anion paratungstate A qui est préférentiellement échangé par rapport au paratungstate B beaucoup plus gros et chargé.

De plus, les résultats obtenus en DRX nous permettent de dire que l'ion paratungstate A possède une très forte interaction avec le feuillet.

Nous avons pu également déterminer la série d'affinité montrée directement par les résultats en ATR-IR tel que : $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{WO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$.

Cette étude a fait l'objet d'une publication :

A. Davantès, D. Costa, G. Lefèvre, Infrared Study of (Poly)Tungstate Ions in Solution and Sorbed into Layered Double Hydroxides: Vibrational Calculations and In Situ Analysis, J. Phys. Chem. C (2015) 119, 12356-12364

IV CONCLUSION

L'ATR-FTIR *in situ* en temps réel a été utilisé pour étudier la sorption des ions (poly)molybdate et des ions (poly)tungstate dans les hydroxydes doubles lamellaires. Après une partie consacrée à l'exploitation des résultats obtenus par les méthodes usuelles (DRX, analyse élémentaire, spectroscopie classique), nous avons démontré l'intérêt de cette méthode spectroscopique qui a apporté des informations sur le mécanisme d'échange d'ions et la spéciation des espèces sorbées. Pour la première fois, l'échange anionique a été directement observé dans les LDH

Les hydroxydes doubles lamellaires ont une très grande affinité avec les complexes fortement chargés mais la taille de ce complexe est également importante. En effet, si l'anion est beaucoup trop gros par rapport à la distance interlamellaire initial celui-ci aura plus de mal à s'échanger qu'un autre complexe plus petit et avec une charge plus faible. Inversement, la concentration de ce complexe en solution a peu d'importance, les LDH étant sélectifs, ils peuvent sorber des espèces présentes seulement à l'état de trace. Ainsi nous avons pu observer, pour la première fois, la désorption des ions carbonate présents dans les LDH par un simple échange anionique.

Nous avons déterminé que les deux espèces de polyoxoanions étudiées se sorbent par des complexes de sphère externe dans les hydroxydes doubles lamellaires et que dans les deux cas c'est un complexe, construit avec des octaèdres MO_6 condensé sept fois ($M_7O_{24}^{6-}$), qui est préférentiellement sorbé au sein de l'espace interlamellaire.

La série d'affinité générale suivante et le schéma représenté Fig. 27, découlent des résultats obtenus avec les deux oxoanions étudiés par ATR-FTIR :

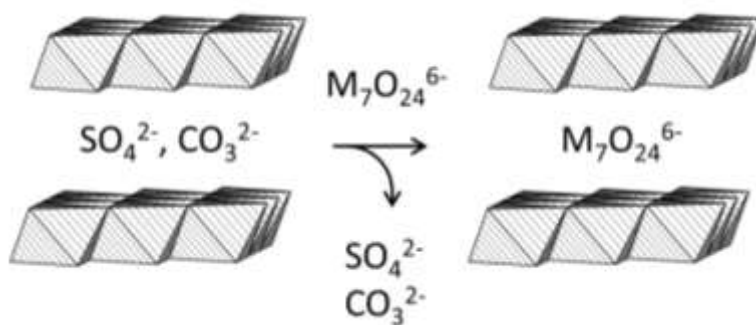
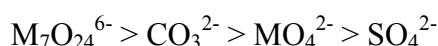


Fig. 27 Représentation schématique de l'échange anionique des oxoanions (Mo(VI) et W(VI)) dans les hydroxydes doubles lamellaires

V RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. In *Developments in Clay Science*; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Elsevier, 2006; Vol. Volume 1, pp 1021–1095.
- (2) Rives, V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Nova Publishers, 2001.
- (3) Rives, V.; Angeles Ulibarri, M. Layered Double Hydroxides (LDH) Intercalated with Metal Coordination Compounds and Oxometalates. *Coordin. Chem. Rev.* **1999**, *181* (1), 61–120.
- (4) Goh, K.-H.; Lim, T.-T.; Dong, Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review. *Water. Res.* **2008**, *42* (6–7), 1343–1368.
- (5) Palmer, S. J.; Frost, R. L.; Nguyen, T. Hydrotalcites and Their Role in Coordination of Anions in Bayer Liquors: Anion Binding in Layered Double Hydroxides. *Coordin. Chem. Rev.* **2009**, *253* (1–2), 250–267.
- (6) Leroux, F.; Besse, J. P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chem. Mater* **2001**, *13* (10), 3507–3515.
- (7) Prasanna, S. V.; Kamath, P. V. Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (13), 6315–6320.
- (8) Tichit, D.; Das, N.; Coq, B.; Durand, R. Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acido-Basic Properties of Their Mixed Oxides. *Chem. Mater* **2002**, *14* (4), 1530–1538.
- (9) Velu, S.; Suzuki, K.; Kapoor, M. P.; Tomura, S.; Ohashi, F.; Osaki, T. Effect of Sn Incorporation on the Thermal Transformation and Reducibility of M(II)Al-Layered Double Hydroxides [M(II) = Ni or Co]. *Chem. Mater* **2000**, *12* (3), 719–730.
- (10) Velu, S.; Suzuki, K.; Okazaki, M.; Osaki, T.; Tomura, S.; Ohashi, F. Synthesis of New Sn-Incorporated Layered Double Hydroxides and Their Thermal Evolution to Mixed Oxides. *Chem. Mater* **1999**, *11* (8), 2163–2172.
- (11) Nayak, M.; Kutty, T. R. N.; Jayaraman, V.; Periaswamy, G. Preparation of the Layered Double Hydroxide (LDH) $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, by Gel to Crystallite Conversion and a Hydrothermal Method, and Its Conversion to Lithium Aluminates. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (10), 2131–2137.
- (12) Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (11), 3191–3198.
- (13) De Roy, A. Lamellar Double Hydroxides. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **1998**, *311* (1), 173–193.
- (14) Salak, A. N.; Tedim, J.; Kuznetsova, A. I.; Ribeiro, J. L.; Vieira, L. G.; Zheludkevich, M. L.; Ferreira, M. G. S. Comparative X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Study of Zn–Al Layered Double Hydroxides: Vanadate vs Nitrate. *Chem. Phys.* **2012**, *397*, 102–108.
- (15) Salak, A. N.; Tedim, J.; Kuznetsova, A. I.; Zheludkevich, M. L.; Ferreira, M. G. S. Anion Exchange in Zn–Al Layered Double Hydroxides: In Situ X-Ray Diffraction Study. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *495* (1–3), 73–76.
- (16) Reichle, W. T. Synthesis of Anionic Clay Minerals (mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite). *Solid State Ionics* **1986**, *22* (1), 135–141.
- (17) Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. *J. Brazil. Chem.* **2000**, *11* (1), 64–70.

- (18) Miyata, S. Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. *Clay. Clay. Miner.* **1980**, 28 (1), 50–56.
- (19) Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-like Compounds. *Clay. Clay. Miner.* **1983**, 31 (4), 305–311.
- (20) Stanimirova, T. S.; Kirov, G.; Dinolova, E. Mechanism of Hydrotalcite Regeneration. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20 (5), 453–455.
- (21) Géraud, E.; Rafqah, S.; Sarakha, M.; Forano, C.; Prevot, V.; Leroux, F. Three Dimensionally Ordered Macroporous Layered Double Hydroxides: Preparation by Templated Impregnation/Coprecipitation and Pattern Stability upon Calcination. *Chem. Mater* **2008**, 20 (3), 1116–1125.
- (22) Pérez-Ramírez, J.; Abelló, S.; van der Pers, N. M. Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (9), 3642–3650.
- (23) Sato, T.; Wakabayashi, T.; Shimada, M. Adsorption of Various Anions by Magnesium Aluminum Oxide of ($\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.15}$). *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25 (1), 89–92.
- (24) Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; deRoy, A.; Besse, J. P. Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides. *Clay. Clay. Miner.* **1997**, 45 (1), 92–98.
- (25) Goswamee, R. L.; Sengupta, P.; Bhattacharyya, K. G.; Dutta, D. K. Adsorption of Cr(VI) in Layered Double Hydroxides. *Appl. Clay. Sci.* **1998**, 13 (1), 21–34.
- (26) Drezdson, M. A. Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors. *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (25), 4628–4632.
- (27) Prasanna, S. V.; Vishnu Kamath, P. Chromate Uptake Characteristics of the Pristine Layered Double Hydroxides of Mg with Al. *Solid State Sci.* **2008**, 10 (3), 260–266.
- (28) Wang, S.-L.; Wang, P.-C. In Situ XRD and ATR-FTIR Study on the Molecular Orientation of Interlayer Nitrate in Mg/Al-Layered Double Hydroxides in Water. *Coll. Surf. A* **2007**, 292 (2–3), 131–138.
- (29) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal. Today* **1991**, 11 (2), 173–301.
- (30) Newman, S. P.; Jones, W. Synthesis, Characterization and Applications of Layered Double Hydroxides Containing Organic Guests. *New J. Chem.* **1998**, 22 (2), 105–115.
- (31) Debecker, D. P.; Gaigneaux, E. M.; Busca, G. Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. *Chem-Eur. J.* **2009**, 15 (16), 3920–3935.
- (32) Xu, Z. P.; Zhang, J.; Adebajo, M. O.; Zhang, H.; Zhou, C. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides and Derivatives. *Appl. Clay. Sci.* **2011**, 53 (2), 139–150.
- (33) Del Hoyo, C. Layered Double Hydroxides and Human Health: An Overview. *Appl. Clay. Sci.* **2007**, 36 (1–3), 103–121.
- (34) Serrano, J.; Bertin, V.; Bulbulian, S. ^{99}Mo Sorption by Thermally Treated Hydrotalcites. *Langmuir* **2000**, 16 (7), 3355–3360.
- (35) Granados Correa, F.; Serrano Gómez, J. Kinetic and Thermodynamic Parameters of ^{99}Mo Sorption on Thermally Treated Hydrotalcite. *J. Radio. Nucl. Chem.* **2006**, 268 (1), 95–101.
- (36) Wang, Y.; Gao, H. Compositional and Structural Control on Anion Sorption Capability of Layered Double Hydroxides (LDH). *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 301 (1), 19–26.
- (37) Mousty, C.; Leroux, F. LDH as Electrode Materials for Electrochemical Detection and Energy Storage: Supercapacitor, Battery and (Bio)-Sensor. *Recent Pat. Nanotechnology* **2012**, 6 (3), 174–192.

- (38) Evans, D. G.; Duan, X. Preparation of Layered Double Hydroxides and Their Applications as Additives in Polymers, as Precursors to Magnetic Materials and in Biology and Medicine. *Chem. Commun.* **2006**, No. 5, 485–496.
- (39) Lin, M.; Tan, H. R.; Tan, J. P. Y.; Bai, S. Understanding the Growth Mechanism of A-Fe₂O₃ Nanoparticles through a Controlled Shape Transformation. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (21), 11242–11250.
- (40) Yu, X.; Wang, J.; Zhang, M.; Yang, P.; Yang, L.; Cao, D.; Li, J. One-Step Synthesis of Lamellar Molybdate Pillared Hydrotalcite and Its Application for AZ31 Mg Alloy Protection. *Solid State Sci.* **2009**, 11 (2), 376–381.
- (41) Shi, L.; Li, D.; Wang, J.; Li, S.; Evans, D. G.; Duan, X. Synthesis, Flame-Retardant and Smoke-Suppressant Properties of a Borate-Intercalated Layered Double Hydroxide. *Clay. Clay. Miner.* **2005**, 53 (3), 294–300.
- (42) Zhang, M.; Reardon, E. J. Removal of B, Cr, Mo, and Se from Wastewater by Incorporation into Hydrocalumite and Ettringite. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (13), 2947–2952.
- (43) Paikaray, S.; Hendry, M. J. In Situ Incorporation of Arsenic, Molybdenum, and Selenium during Precipitation of Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides. *Appl. Clay. Sci.* **2013**, 77–78, 33–39.
- (44) Paikaray, S.; Hendry, M. J.; Essilfie-Dughan, J. Controls on Arsenate, Molybdate, and Selenate Uptake by Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides. *Chem. Geol.* **2013**, 345, 130–138.
- (45) Smith, H. D.; Parkinson, G. M.; Hart, R. D. In Situ Absorption of Molybdate and Vanadate during Precipitation of Hydrotalcite from Sodium Aluminate Solutions. *J. Cryst. Growth* **2005**, 275 (1–2), e1665–e1671.
- (46) Tezuka, S.; Chitrakar, R.; Sakane, K.; Sonoda, A.; Ooi, K.; Tomida, T. The Synthesis and Phosphate Adsorptive Properties of Mg(II)-Mn(III) Layered Double Hydroxides and Their Heat-Treated Materials. *B. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77 (11), 2101–2107.
- (47) Tezuka, S.; Chitrakar, R.; Sonoda, A.; Ooi, K.; Tomida, T. Studies on Selective Adsorbents for Oxo-Anions. Nitrate Ion-Exchange Properties of Layered Double Hydroxides with Different Metal Atoms. *Green Chem.* **2004**, 6 (2), 104–109.
- (48) Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T. Adsorption of Phosphate from Seawater on Calcined MgMn-Layered Double Hydroxides. *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, 290 (1), 45–51.
- (49) Tezuka, S.; Chitrakar, R.; Sonoda, A.; Ooi, K.; Tomida, T. Studies on Selective Adsorbents for Oxo-Anions. NO₃⁻ Adsorptive Properties of Ni-Fe Layered Double Hydroxide in Seawater. *Adsorption* **2005**, 11 (1), 751–755.
- (50) Koilraj, P.; Srinivasan, K. ZnAl Layered Double Hydroxides as Potential Molybdate Sorbents and Valorize the Exchanged Sorbent for Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (22), 7373–7381.
- (51) Arda, C.; Frau, F.; Dore, E.; Lattanzi, P. Molybdate Sorption by Zn–Al Sulphate Layered Double Hydroxides. *Appl. Clay. Sci.* **2012**, 65–66, 128–133.
- (52) Müller, K.; Lefèvre, G. Vibrational Characteristics of Outer-Sphere Surface Complexes: Example of Sulfate Ions Adsorbed onto Metal (hydr)oxides. *Langmuir* **2011**, 27 (11), 6830–6835.
- (53) Hug, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* **1997**, 188 (2), 415–422.
- (54) Tanaka, T.; Kameshima, Y.; Nishimoto, S.; Miyake, M. Determination of Carbonate Ion Contents in Layered Double Hydroxides by FTIR Spectrometry. *Anal. Methods* **2012**, 4 (12), 3925–3927.

- (55) Villalobos, M.; Leckie, J. O. Surface Complexation Modeling and FTIR Study of Carbonate Adsorption to Goethite. *J. Colloid Interf. Sci.* **2001**, 235 (1), 15–32.
- (56) Su, C. M.; Suarez, D. L. In Situ Infrared Speciation of Absorbed Carbonate on Aluminum and Iron Oxide. *Clay. Clay. Miner.* **1997**, 45 (6), 814–825.
- (57) Klopogge, J. T.; Hickey, L.; Frost, R. L. FT-Raman and FT-IR Spectroscopic Study of Synthetic Mg/Zn/Al-Hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35 (11), 967–974.
- (58) Hernandez-Moreno, M. J.; Ulibarri, M. A.; Rendon, J. L.; Serna, C. J. IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds. *Phys. Chem. Miner.* **1985**, 12 (1), 34–38.
- (59) Frunza, L.; Gheorghe, N.; Iova, F.; Ganea, P.; Neatu, F.; Parvulescu, V. I. Spectroscopic Analysis of the Interstitial Anions in Some Layered Double Hydroxide Materials. *Rev.Chim.* **2011**, 62 (8), 766–772.
- (60) Chibwe, K.; Jones, W. Synthesis of Polyoxometalate Pillared Layered Double Hydroxides via Calcined Precursors. *Chem. Mater* **1989**, 1 (5), 489–490.
- (61) Hibino, T.; Tsunashima, A. Synthesis of Paramolybdate Intercalates of Hydrotalcite-like Compounds by Ion Exchange in Ethanol/water Solution. *Chem. Mater* **1997**, 9 (10), 2082–2089.
- (62) Ciocan, C. E.; Dumitriu, E.; Cacciaguerra, T.; Fajula, F.; Hulea, V. New Approach for Synthesis of Mo-Containing LDH Based Catalysts. *Catal. Today* **2012**, 198 (1), 239–245.
- (63) Carriazo, D.; Domingo, C.; Martín, C.; Rives, V. Structural and Texture Evolution with Temperature of Layered Double Hydroxides Intercalated with Paramolybdate Anions. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (3), 1243–1251.
- (64) Twu, J.; Dutta, P. K. Raman Spectroscopic Studies of Intercalated Molybdate Ions in Layered Metal Hydroxides. *Chem. Mater* **1992**, 4 (2), 398–401.
- (65) Gardner, E.; Pinnavaia, T. J. On the Nature of Selective Olefin Oxidation Catalysts Derived from Molybdate- and Tungstate-Intercalated Layered Double Hydroxides. *Appl. Catal. A-Gen.* **1998**, 167 (1), 65–74.
- (66) Dobrea, I. D.; Ciocan, C. E.; Dumitriu, E.; Popa, M. I.; Petit, E.; Hulea, V. Raman Spectroscopy — Useful Tool for Studying the Catalysts Derived from Mo and V-Oxyanion-Intercalated Layered Double Hydroxides. *Appl. Clay. Sci.*
- (67) Mitchell, P. C.; Wass, S. Propane Dehydrogenation over Molybdenum Hydrotalcite Catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.* **2002**, 225 (1–2), 153–165.
- (68) Thomas, G. S.; Rajamathi, M.; Kamath, P. V. DIFFaX Simulations of Polytypism and Disorder in Hydrotalcite. *Clay. Clay. Miner.* **2004**, 52 (6), 693–699.
- (69) Thomas, G. S.; Kamath, P. V. Line Broadening in the PXRD Patterns of Layered Hydroxides: The Relative Effects of Crystallite Size and Structural Disorder. *J. Chem. Sci.* **2006**, 118 (1), 127–133.
- (70) Isaac, M.; Pradip, T.; Nayar, V. U. Infrared and Polarized Raman Spectra of $(C_5H_7N_2)_6Mo_7O_{24} \cdot 3H_2O$. *J. Solid. State Chem.* **1994**, 112 (1), 132–138.
- (71) Courcot, B.; Bridgeman, A. J. Structural and Vibrational Study of $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ and $[W_7O_{24}]^{6-}$. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113 (39), 10540–10548.
- (72) Griffith, W. P.; Lesniak, P. J. B. Raman Studies on Species in Aqueous Solutions. Part III. Vanadates, Molybdates, and Tungstates. *J. Chem. Soc. A* **1969**, No. 0, 1066–1071.
- (73) Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J. Pillaring of Layered Double Hydroxides (LDH's) by Polyoxometalate Anions. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110 (11), 3653–3654.
- (74) Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J. Layered Double Hydroxides Intercalated by Polyoxometalate Anions with Keggin ($\alpha-H_2W_{12}O_{40}^{6-}$), Dawson ($\alpha-P_2W_{18}O_{62}^{6-}$), and Finke ($Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2^{10-}$) Structures. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (23), 6853–6860.

- (75) Narita, E.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J. Direct Synthesis of a Polyoxometallate-Pillared Layered Double Hydroxide by Coprecipitation. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, No. 1, 60–62.
- (76) Weir, M. R.; Kydd, R. A. Synthesis of Heteropolyoxometalate-Pillared Mg/Al, Mg/Ga, and Zn/Al Layered Double Hydroxides via LDH–hydroxide Precursors. *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (21), 5619–5624.
- (77) Nijs, H.; Bock, M. D.; Vansant, E. F. Comparative Study of the Synthesis and Properties of Polyoxometalate Pillared Layered Double Hydroxides (POM-LDH). *J. Porous Mat.* **1999**, 6 (2), 101–110.
- (78) Del Arco, M.; Carriazo, D.; Gutiérrez, S.; Martín, C.; Rives, V. Synthesis and Characterization of New Mg₂Al-Paratungstate Layered Double Hydroxides. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (1), 375–384.
- (79) Del Arco, M.; Carriazo, D.; Gutiérrez, S.; Martín, C.; Rives, V. An FT-IR Study of the Adsorption and Reactivity of Ethanol on Systems Derived from Mg₂Al–W₇O₂₄⁶⁻ Layered Double Hydroxides. *Phys. Chem. Ch. Ph.* **2004**, 6 (2), 465–470.
- (80) Guo, Y.; Li, D.; Hu, C.; Wang, Y.; Wang, E. Layered Double Hydroxides Pillared by Tungsten Polyoxometalates: Synthesis and Photocatalytic Activity. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3 (4–5), 347–355.
- (81) Maciucă, A.-L.; Dumitriu, E.; Fajula, F.; Hulea, V. Catalytic Oxidation Processes for Removing Dimethylsulfoxide from Wastewater. *Chemosphere* **2007**, 68 (2), 227–233.
- (82) Wang, J.; Tian, Y.; Wang, R. C.; Clearfield, A. Pillaring of Layered Double Hydroxides with Polyoxometalates in Aqueous Solution without Use of Preswelling Agents. *Chem. Mater* **1992**, 4 (6), 1276–1282.
- (83) Cruywagen, J. J. Protonation, Oligomerization, and Condensation Reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI). *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 49, 127–182.
- (84) Kwon, T.; Pinnavaia, T. J. Pillaring of a Layered Double Hydroxide by Polyoxometalates with Keggin-Ion Structures. *Chem. Mater* **1989**, 1 (4), 381–383.
- (85) George, B. L.; Aruldas, G.; Botto, I. L. Vibrational Spectra of Sodium Paratungstate 26 Hydrate, Na₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·26H₂O. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, 11 (21), 1421–1423.
- (86) Thouvenot, R.; Fournier, M.; Franck, R.; Rocchiccioli-Deltcheff, C. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 3. Isomerism in molybdenum(VI) and tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorg. Chem.* **1984**, 23 (5), 598–605.

CHAPITRE III : ETUDE DE LA SORPTION DES IONS (POLY)MOLYBDATE ET (POLY)TUNGSTATE DANS LES (HYDR)OXYDES DE FER

I GENERALITES SUR LES (HYDR)OXYDES DES FER

1. INTRODUCTION

Les (hydr)oxydes de fer sont largement présents dans la nature (atmosphère, pédosphère, hydrosphère, lithosphère) et utilisés dans de nombreux domaines. ¹ Employés par l'homme dès la préhistoire en tant que pigments (peintures rupestres), leur applications s'est aujourd'hui grandement diversifiée, et notamment dans de nombreuses disciplines scientifiques (Fig. 1) telles que la catalyse, l'électrochimie, le biomédical et diverses applications environnementales. ²⁻⁷



Fig. 1 Pluridisciplinarité des (hydr)oxydes de fer

Il existe au total 17 (hydr)oxydes de fer (Tableau 1) répartis en deux familles : les oxyhydroxydes et les oxydes. Ils sont composés d'atomes de Fer reliés à des atomes d'oxygène et/ou des groupements OH. Le fer est dans la plupart des cas au degré d'oxydation III, sauf pour quatre composés : la wurstite, la magnétite, la rouille verte et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui contiennent du fer au degré d'oxydation II, et forme une structure octaédrique entourée par six atomes d'oxygène et/ou de groupements OH, sauf dans certains cas comme la magnétite qui forme une structure tétraédrique. Ce sont des composés possédant une haute surface spécifique, généralement $> 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ce qui en fait des adsorbants efficaces pour un large panel d'ions et de molécules.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la sorption des ions $\text{Mo}(\text{VI})$ et $\text{W}(\text{VI})$ sur quatre (hydr)oxydes de fer parmi les plus courants dans la nature et dans les laboratoires : la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Cette partie présente brièvement les structures, les propriétés et les méthodes de

synthèse des (hydr)oxydes de fer, et enfin l'état de l'art de l'adsorption d'ions sur ces composés.

Tableau 1 Les (hydr)oxydes de fer

Oxy-hydroxydes et hydroxydes		Oxydes	
α -FeOOH	Goethite	α -Fe ₂ O ₃	Hématite
γ -FeOOH	Lépidocrocite	Fe ₃ O ₄	Magnétite
β -FeOOH	Akaganéite	γ -Fe ₂ O ₃	Maghémite
Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O	Schwertmannite	β -Fe ₂ O ₃	
δ -FeOOH		ε -Fe ₂ O ₃	
δ' -FeOOH	Feroxyhyte	FeO	Wustite
FeOOH (<i>Haute pression</i>)			
Fe ₃ HO ₈ .4H ₂ O	Ferrihydrite		
Fe(OH) ₃	Bernalite		
Fe(OH) ₂			
Rouille verte			

2. PROPRIETES ET STRUCTURES

Les principales propriétés et structures des (hydr)oxydes, choisies pour cette étude, sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 Propriétés générale et structure des (hydr)oxydes de fer

Oxydes	Lépidocrocite	Goethite	Akaganéite	Hématite
Structure	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique	Hexagonal
Groupe d'espace	Cmc2 ₁	Pnma	I2/m	R $\bar{3}$ c
Paramètre de maille (nm)	a = 0,307 b = 1,253 c = 0,388	a = 0,9956 b = 0,30215 c = 0,4608	a = 1,056 b = 0,3031 c = 1,0483 β = 90,63°	a = 0,5034 c = 1,3752
Empilement	ABCABC [015]	ABAB [001]	BCC	ABAB [001]
Densité (g.cm ⁻³)	4,09	4,26	3,51	5,26
Couleur	Orange	Jaune	Jaune-marron	Rouge

2.a. LEPIDOCROCITE

La lépidocrocite (γ -FeOOH), de couleur orange, est présente dans de nombreuses roches, sols, rouille et est également un produit d'oxydation de Fe^{2+} . Son nom provient du grec *lepidos* = échelle, flocon et *krokoeis* = safran.

Sa structure orthorhombique est isostructurale de celle de la boehmite et se présente sous forme lamellaire. La structure consiste en un assemblage de couches octaédriques $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$ perpendiculairement à la direction $[010]$ et séparé par une double rangée de sites octaédriques vides (Fig. 2).

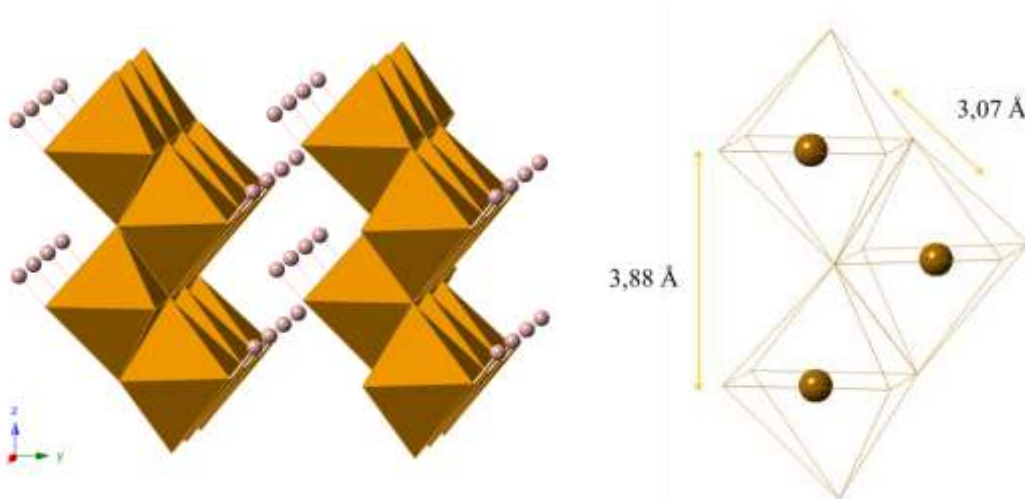


Fig. 2 Structure de la lépidocrocite

2.b. GOETHITE

La goethite (α -FeOOH), nommée ainsi d'après Johann Wolfgang von Goethe en 1815, a été largement étudiée au laboratoire et sert généralement de système modèle. En effet, sa chimie de surface, sa structure et la morphologie des cristaux ont été bien caractérisés, puisque c'est l'un des oxydes de fer les plus répandus dans la nature. C'est également l'un des hydroxydes de fer le plus stable thermodynamiquement. Sous forme de poudre, elle présente une couleur jaune et est fortement utilisée comme pigment dans l'industrie.

La goethite est isostructurale de la diaspore (α -AlOOH). Elle cristallise dans une structure orthorhombique constituée d'empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène selon la direction $[010]$ avec les atomes de fer occupant la moitié des sites octaédriques. La structure peut être décrite comme un assemblage de doubles chaînes octaédriques $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$ connectées par des ponts $\mu_3\text{-O}$ et des liaisons hydrogènes (Fig. 3) formant un tunnel où sont placés les atomes d'hydrogène. Chaque octaèdre est relié à 8 octaèdres par 4 arêtes et 4 sommets.

Il existe deux types d'atomes O dans la structure : O_I et O_II . O_I est partagé entre deux octaèdres de chaînes octaédriques différentes, tandis qu' O_II est partagé entre deux octaèdres d'une même chaîne et est également porteur d'un proton.

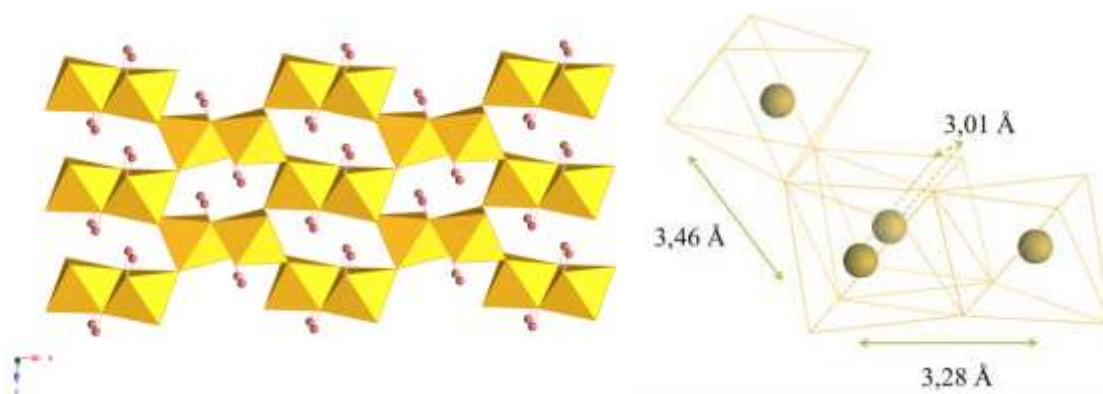


Fig. 3 Structure de la goethite

2.c. AKAGANEITE

L'akaganéite (β -FeOOH), nommée ainsi d'après la mine Akagané au Japon où elle a été découverte pour la première fois, est peu présente dans la nature et est trouvée principalement dans un environnement riche en ions Cl^- comme les saumures chaudes et la rouille issue d'un milieu marin. Elle se présente sous une couleur allant du marron au jaune.

Isostructurale de la hollandite, elle a une structure monoclinique en canaux contenant les anions et est moins dense que les autres hydroxydes de fer. Sa structure consiste en un assemblage de doubles chaînes octaédriques parallèles à l'axe b. La structure 3D formée contient un tunnel relié par une double rangée d'octaèdres et avec une section de 5 Å. Ce tunnel contient un anion, généralement l'ion chlorure, qui stabilise la structure de l'hydroxyde. Si l'anion est enlevé, il y a transformation en goethite ou hématite selon le pH.

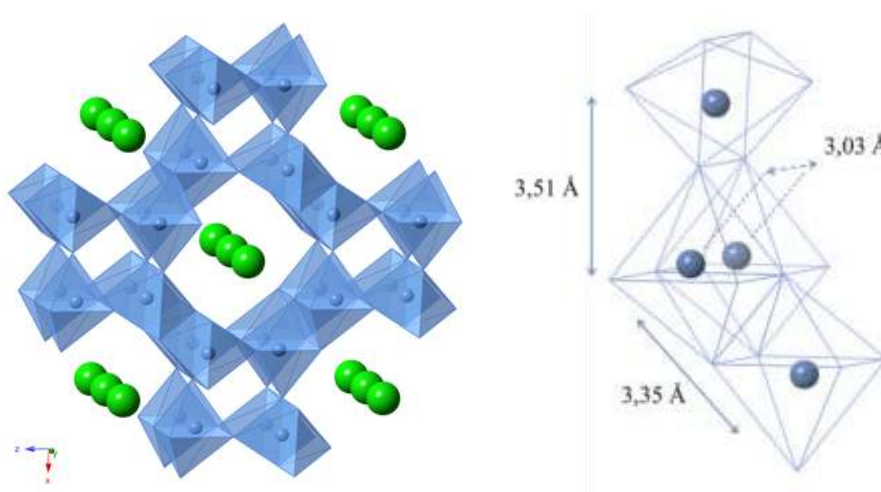


Fig. 4 Structure de l'akaganéite

2.d. HEMATITE

L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a été le premier oxyde de fer découvert et est majoritairement trouvé dans les sols et les roches. Sa couleur rouge sang lui a donné son nom (Grec *haima* = sang).

Elle cristallise sous un système hexagonal et est isostructurale du corindon avec un empilement hexagonal compact et une occupation des deux tiers des sites octaédriques.

Sa structure est décrite comme un assemblage d'octaèdre $[\text{FeO}_6]$ reliés par des sommets, des arêtes et des faces (Fig. 5). Chaque octaèdre partage une arête avec trois voisins dans le plan, et une face avec un voisin du plan adjacent (axe c).

Tout comme la goethite, elle est extrêmement stable et est souvent le produit final de transformation des oxydes de fer.

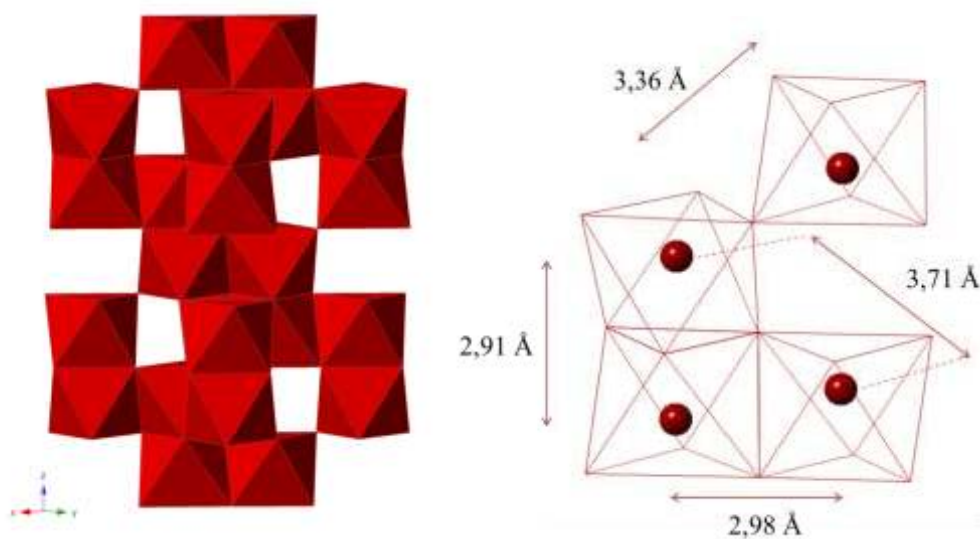


Fig. 5 Structure de l'hématite

3. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

La lépidocrocite, l'akaganéite et l'hématite ont été synthétisées par Anne Duchateau durant sa thèse⁸ d'après les protocoles décrits par Schwertmann et Cornell.⁹

3.a. LEPIDOCROCITE

La lépidocrocite a été synthétisée en deux étapes selon le protocole de Schwertmann et Cornell⁹ : hydrolyse d'un sel de fer II puis oxydation du précipité obtenu en contrôlant le pH et la cinétique.

Les particules obtenues se présentent sous forme de feuillets, bordés des plans (020), d'une longueur d'environ 250 nm et d'une largeur de 50 à 150 nm selon la particule comme présentée Fig. 6.

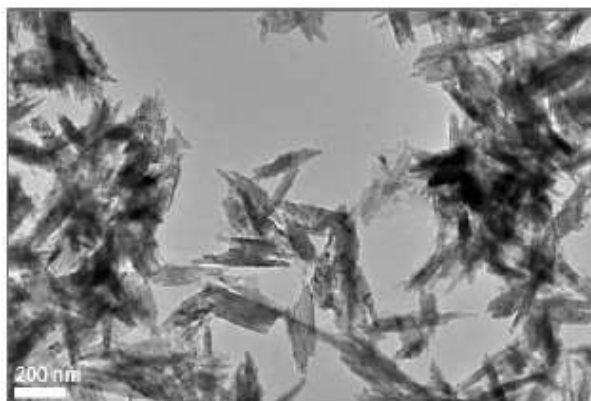


Fig. 6 Image MET de la lepidocrocite ⁸

Le spectre ATR-IR de la lépidocrocite est présenté Fig. 7. Les groupes hydroxydes de surfaces donnent la faible bande d'élongation entre 3600 et 3400 cm^{-1} tandis que les groupements OH du volume induisent la bande intense à 3067 cm^{-1} . Le pic très intense à 1021 cm^{-1} provient de la vibration de déformation dans le plan (010) des groupements OH et celles à 1155 et 748 cm^{-1} proviennent des vibrations de déformations hors du plan. ^{1,10,11}

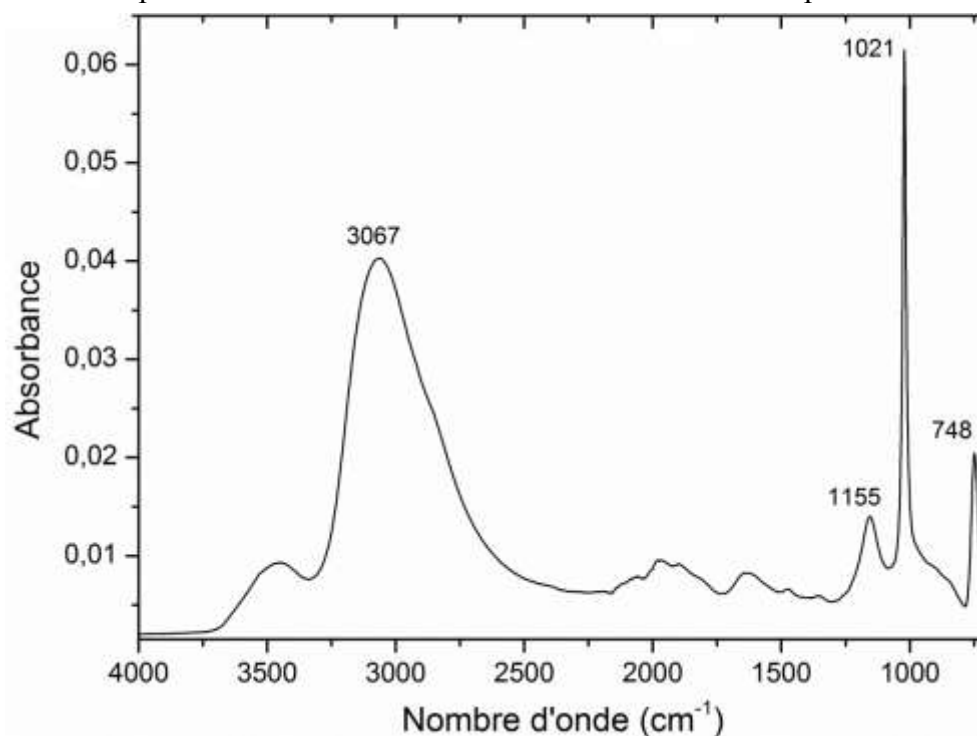


Fig. 7 Spectre ATR-IR de la lepidocrocite

Le spectre Raman de la lépidocrocite présente un pic, caractéristique de cette phase, très intense à 250 cm^{-1} et trois bandes faibles entre 700 et 300 cm^{-1} . ¹²⁻¹⁴ La lépidocrocite se décompose en hématite sous le faisceau de la spectroscopie Raman si le temps d'acquisition est trop long. Pour éviter cela, un temps court d'impulsion du faisceau et de temps d'analyse est nécessaire au détriment de la qualité et de l'intensité du spectre. Le principe de la méthode et les conditions expérimentales pour chaque spectre Raman sont décrits en Annexe B.

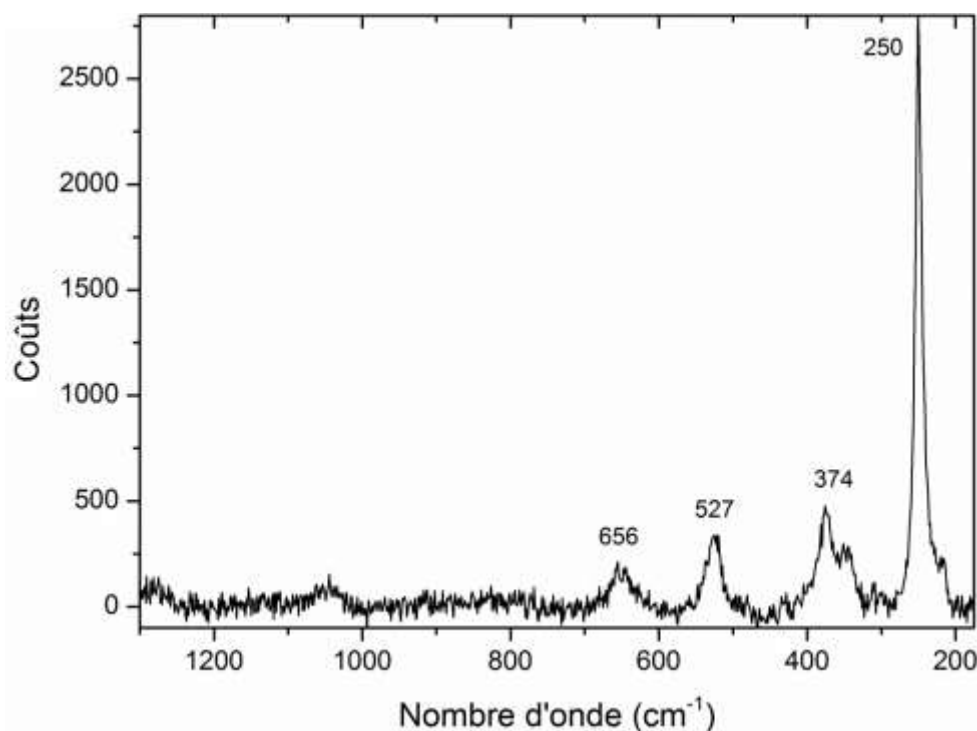


Fig. 8 Spectre Raman de la lépidocrocite

3.b. GOETHITE

La goethite (α -FeOOH) présente des bandes de déformation infrarouges très intenses et sensibles à l'environnement dans la zone d'intérêt des ions polymolybdate et polytungstate (entre 700 – 1000 cm^{-1}) (Fig. 9 : goethite commerciale). Afin d'éviter toute interférence avec ces bandes lors des expériences de sorption *in situ*, nous avons synthétisé une goethite deutérée. C'est-à-dire que les atomes d'hydrogène de la goethite ont été remplacés par des atomes de deutérium sans en changer ni la structure ni les propriétés.

La goethite deutérée (α -FeOOD) a été synthétisée selon le protocole de Cole et al ¹⁵ : 2 mL d'une solution deutérée de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 1 M a été ajoutée à 18 mL d'une solution deutérée de KOH à 0,7 M et mise à l'étuve à 70°C pendant 10 jours. La suspension de couleur ocre a été filtrée à 0,2 μm et lavée avec 10 mL de D_2O (Fig. 10).

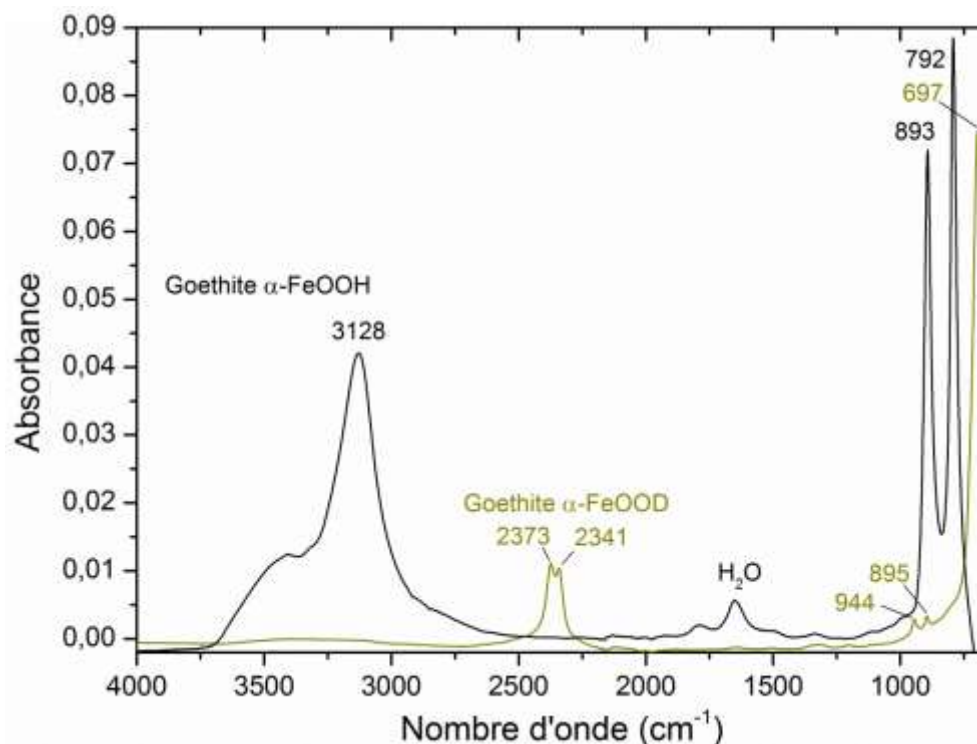


Fig. 9 Spectres ATR-IR de la goethite commerciale et de la goethite deutérée



Fig. 10 Photo d'une suspension de Goethite deutérée (α-FeOOD) après rinçage

Une partie de la suspension a été séchée dans un dessiccateur sous atmosphère sèche et la poudre obtenue a été analysée par diffraction des rayons X (Fig. 11). La quantité de poudre étant faible, le diffractogramme obtenu est assez bruité mais on peut tout de même observer les pics caractéristiques de la goethite sans impureté. Ainsi, le produit obtenu est pur et a bien la même structure que la goethite non deutérée.

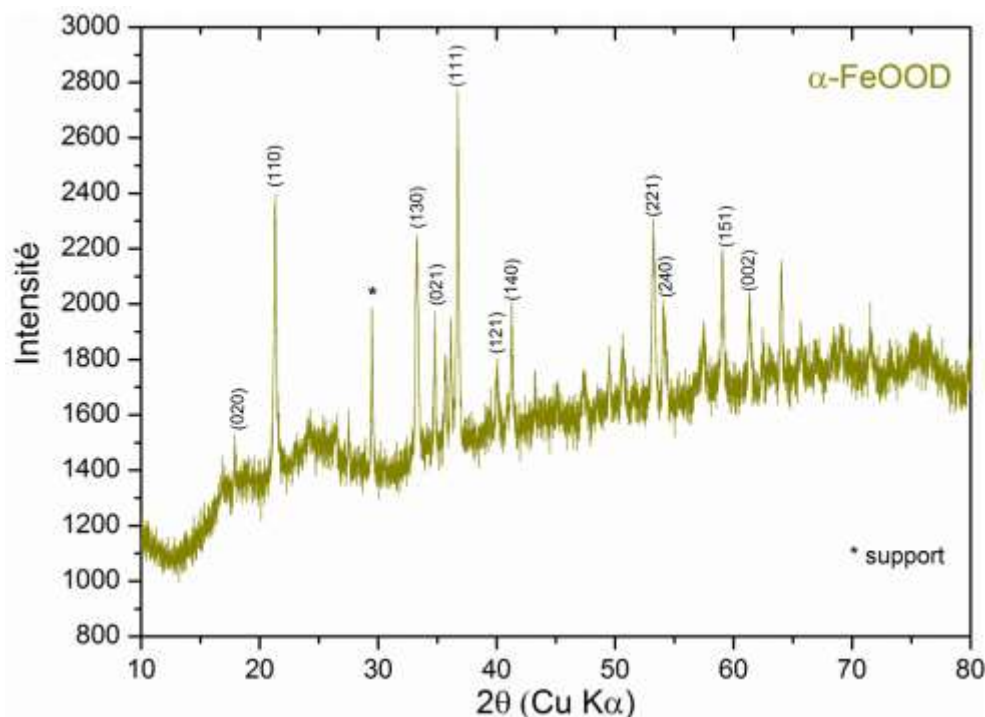


Fig. 11 Diffractogramme de rayon X de la goethite deutérée

La morphologie des particules de goethites deutérées obtenues est présentée dans la Fig. 12. Les particules sont sous la forme d'amas d'aiguilles dont la longueur varie entre 0,4 et 1,7 μm et présente quelques macles et même des formes « étoilés ».

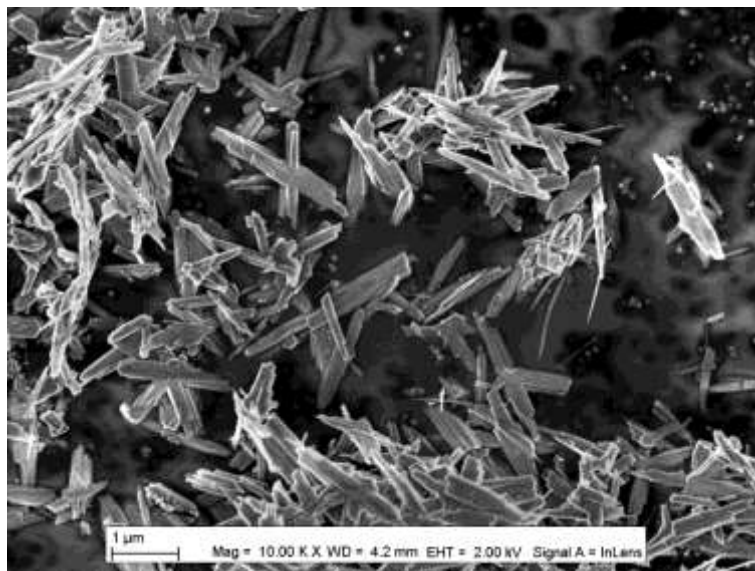


Fig. 12 Image MEB de la goethite deutérée

Les spectres ATR-FTIR de la goethite commerciale et de la goethite deutérée sont présentés Fig. 9. Les bandes d'élongation O-H sont présentes à 3128 cm^{-1} dans la goethite commerciale. Elles se décalent vers les plus bas nombres d'onde, à 2373 et 2341 cm^{-1} , lorsque les atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de deutérium deux fois plus lourds. Le même décalage peut être observé pour les bandes de déformation, avec la disparition presque

totale de la bande à 895 cm^{-1} , correspondant à la vibration des O-H couplés (Fig. 13), vers 697 cm^{-1} , et de la bande à 792 cm^{-1} au-delà de la limite de détection. Il y a également apparition d'un pic peu intense à 944 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation des O-H non couplés comme illustré par la Fig. 13.¹⁶ Ce décalage permet de s'affranchir des bandes de déformations et donc d'observer la sorption des oxoanions sur la surface de la goéthite.

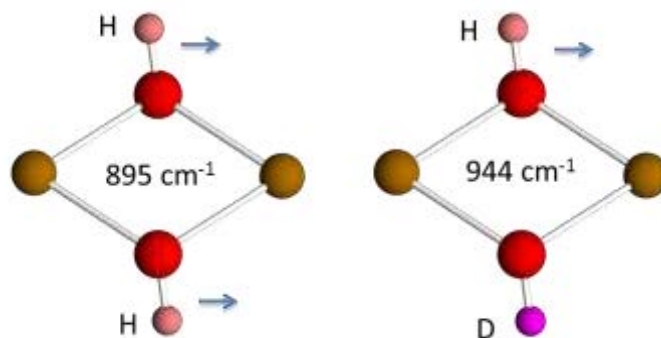


Fig. 13 Vibrations de déformation des O-H dans la goéthite deutérée

Le spectre Raman de la goéthite deutérée est présenté Fig. 14. D'après la bibliographie, c'est le premier spectre Raman enregistré pour la goéthite deutérée.

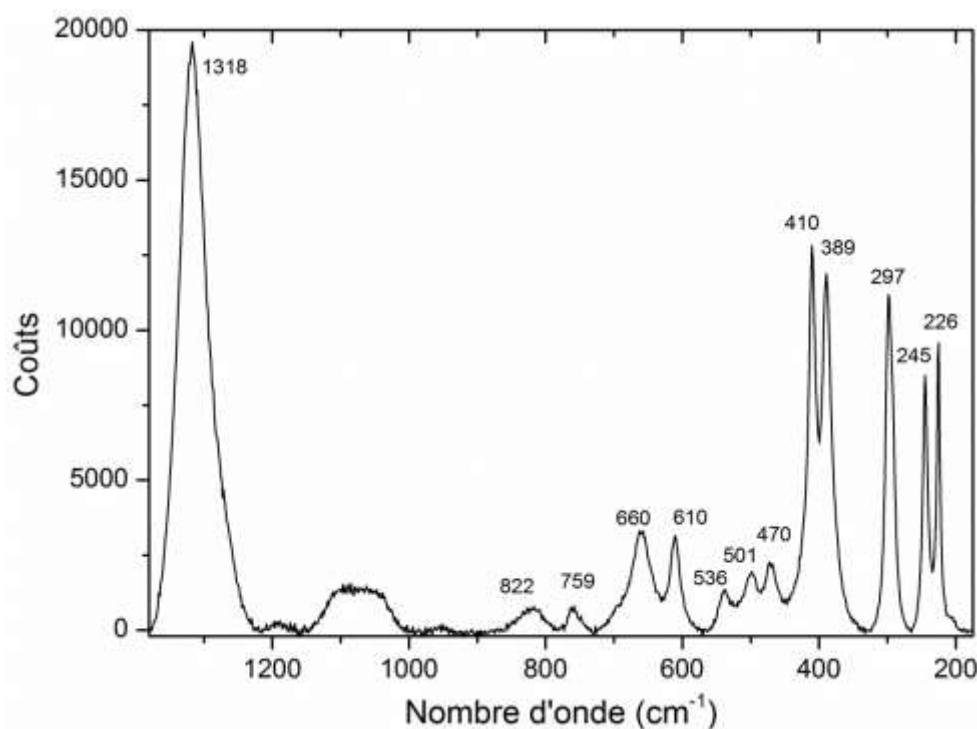


Fig. 14 Spectre Raman de la goéthite deutérée

De nombreux pics fins et intenses sont présents entre 700 et 200 cm^{-1} . D'après Oh et al,¹² la goéthite présente plusieurs pics caractéristiques de sa structure dont les plus intenses sont 300 et 386 cm^{-1} . Ces deux pics sont retrouvés dans le spectre Raman de la goéthite deutérée ainsi que les autres pics majoritaires. Il reste cependant d'autres pics que l'on peut attribuer au décalage dû à l'atome de deutérium comme le pic à 226 cm^{-1} .

3.c. AKAGANEITE

L'akaganéite a été réalisée selon le protocole de Schwertmann et Cornell.^{8,9} La synthèse consiste à faire vieillir une solution de FeCl_3 avec de la soude pendant 50 h à température ambiante suivie d'une étape de croissance puis chauffée à 70°C pendant 8 jours. Le produit obtenu est sous forme de bâtonnets d'une longueur moyenne de 35 nm (± 10 nm) (Fig. 15).

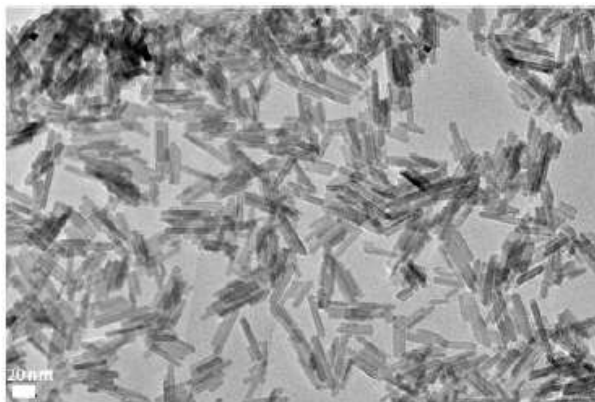


Fig. 15 Image MET de l'akaganéite⁸

Le spectre infrarouge de l'akaganéite présente peu de bandes avec les groupements hydroxydes de surface entre 3500 et 3300 cm^{-1} et une bande à 838 cm^{-1} (Fig. 16), qui a été attribué aux interactions des molécules d'eau à l'intérieur du tunnel ou à la déformation O-H...O dans le plan.¹⁷ La bande à 679 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation hors du plan.¹⁸

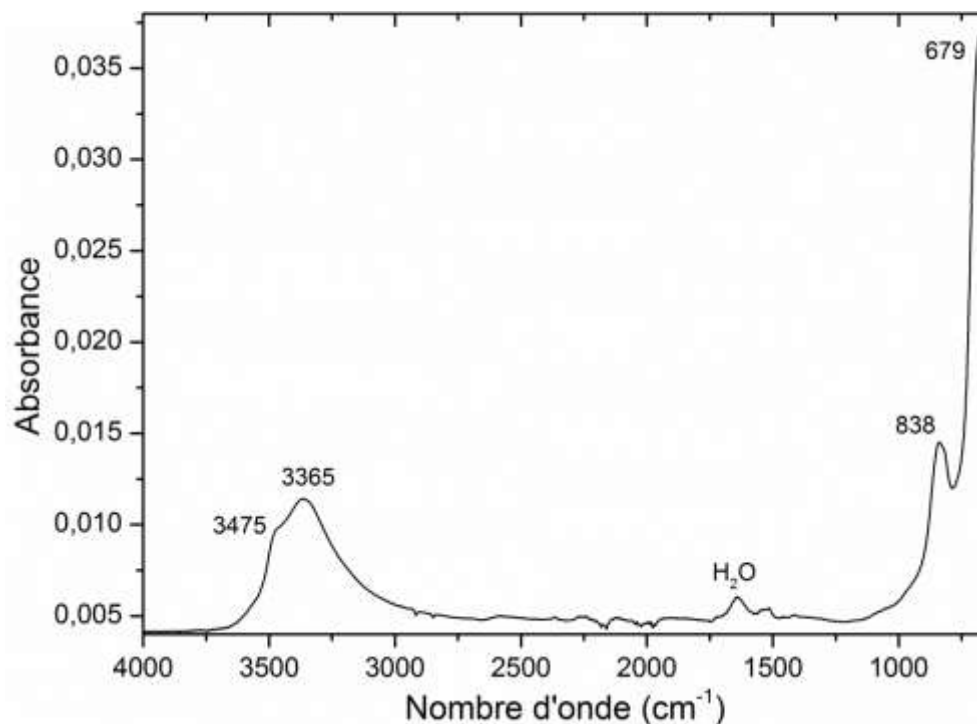


Fig. 16 Spectre ATR de l'akaganéite

L'akaganéite est instable sous un faisceau et se décompose rapidement en hématite. Le spectre Raman obtenu (Fig. 17) présente plusieurs bandes entre 720 et 300 cm^{-1} mal définies mais caractéristiques de la structure.¹²

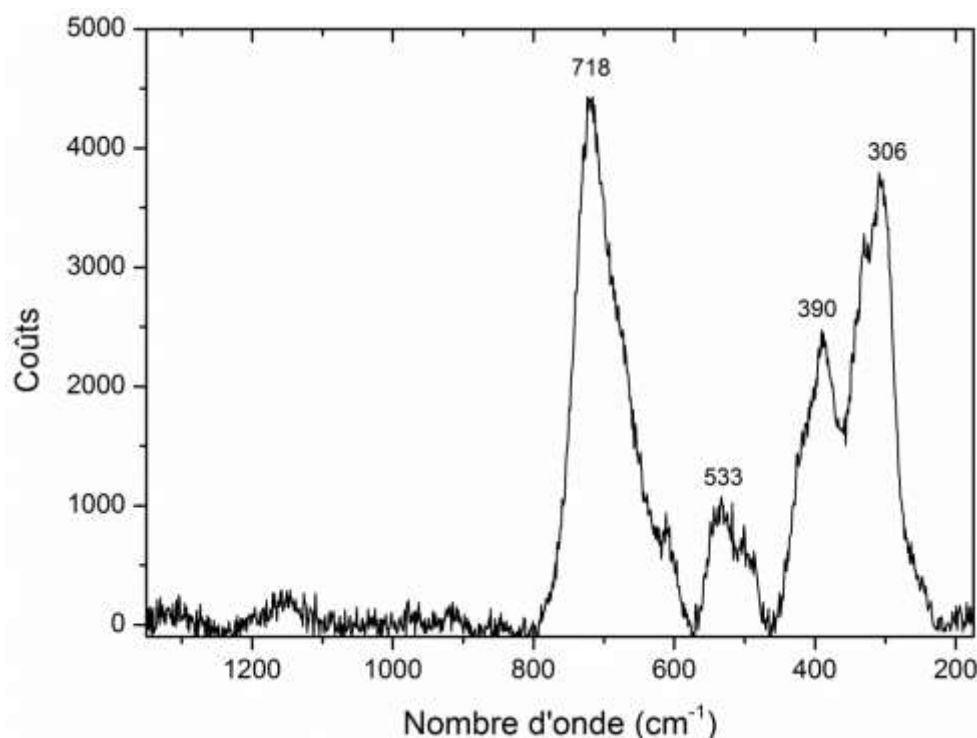


Fig. 17 Spectre Raman de l'akaganéite

3.d. HEMATITE

L'hématite a été synthétisée par thermohydrolyse d'une solution acide de nitrate de fer III à 95°C d'après le protocole de Schwertmann et Cornell.^{8,9} La phase obtenue n'a pas d'impuretés et est constituée de particules rhomboédriques d'une trentaine de nanomètre de côté bordées des plans (01-4) et (1-1-4) comme montré par l'image MET (Fig. 18).

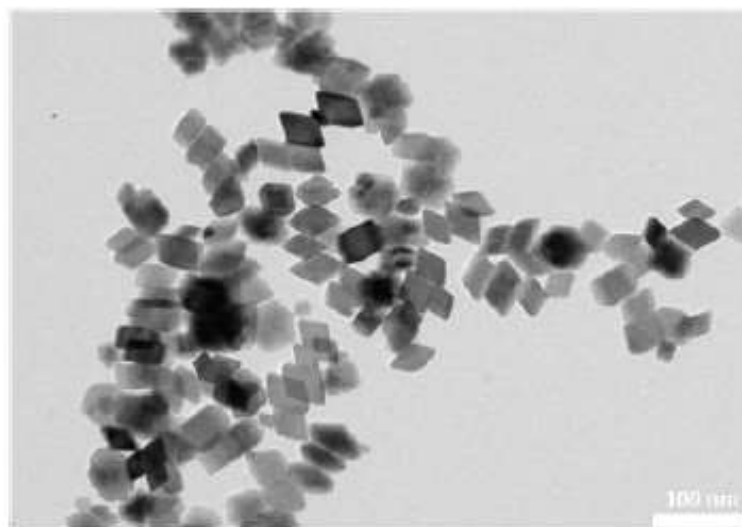


Fig. 18 Image MET de l'hématite⁸

Les bandes vibrationnelles de l'hématite ne sont présentes qu'à des nombre d'onde ≤ 650 cm^{-1} . Dans la gamme infrarouge ($4000\text{-}650$ cm^{-1}), aucune bande caractéristique n'est donc visible. Le spectre Raman présente de nombreux pics entre 700 et 200 cm^{-1} et une bande intense à 1317 cm^{-1} provenant de l'excitation des spins antiferromagnétiques (Fig. 19).^{13,14}

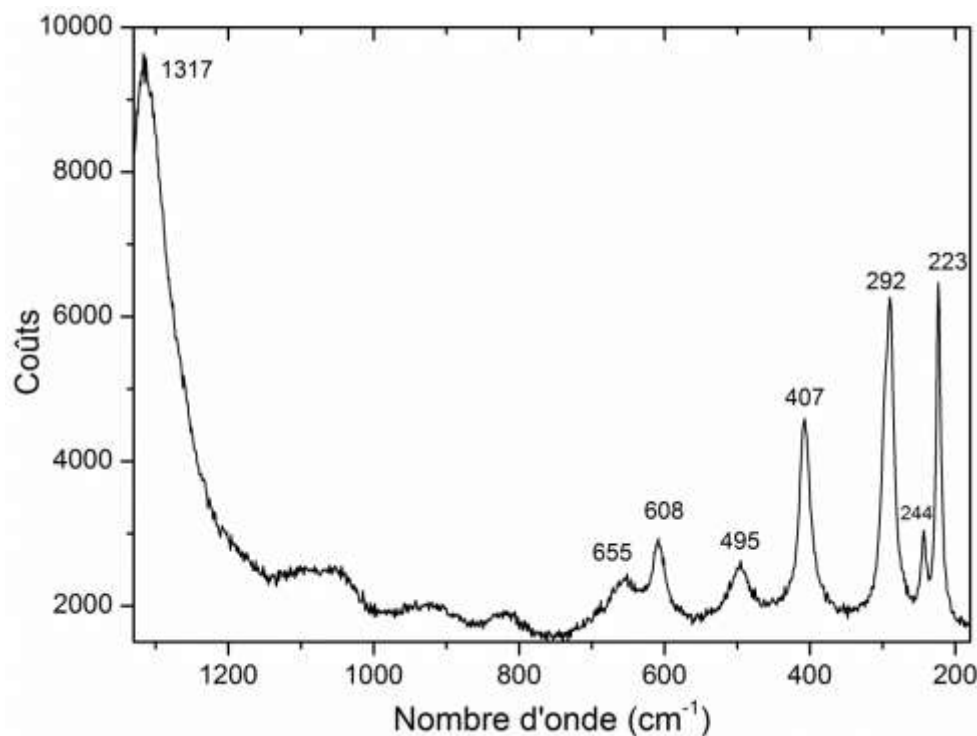


Fig. 19 Spectre Raman de l'hématite

4. ADSORPTION D'IONS

L'adsorption d'ions par les (hydr)oxydes de fer intervient dans la mobilité des espèces dans l'écosystème (sols, lacs, rivières, océans ...) et ainsi leur transport à travers ces différents systèmes.¹⁹ Dans l'industrie, l'adsorption sur les oxydes de fer est utilisée lors des traitements anticorrosion, dans le contrôle des déchets et eaux pollués ou encore dans la catalyse.^{1,20-23}

Les (hydr)oxydes de fer ont été largement étudiés comme décontaminants depuis que la dépollution de l'environnement est devenue un sujet majeur ces dernières décennies, et récemment les études se sont tournées vers leurs capacités à éliminer des contaminants des solutions aqueuses tels que les oxyanions : arsenite, arsenate, chromate, vanadate, phosphate etc.²⁴

C'est la goethite qui a été la plus étudiée parmi les (hydr)oxydes de fer. Liu et al.²⁵ ont récemment publié un article de revue sur l'utilisation de la goethite dans l'environnement avec notamment la liste des nombreux composés (inorganiques, organiques, cations etc.) qui s'adsorbent sur la surface. Le Tableau 3 présente une liste non exhaustive des différentes sorptions d'anions inorganiques dans la littérature, sur les quatre (hydr)oxydes de fer que nous allons étudier. Ce sont les ions arsenate et phosphate qui ont été les plus étudiés sur les (hydr)oxydes de fer. D'une manière générale, les interactions avec la surface des oxydes

dépendent fortement de l'affinité de l'oxyanion pour chaque substrat. Les anions avec une forte affinité pour la surface auront tendance à former des complexes de sphère interne, des liaisons fortes covalentes, tandis que ceux avec une moins bonne affinité formeront préférentiellement des complexes de sphère externe, liaisons faibles électrostatique ou liaisons hydrogène, avec la surface.

Tableau 3 Sorption des oxoanions sur des (hydr)oxydes de fer

(Hydr)oxyde	Anion	Référence
Goethite	Arsenate / Arsénite	26–39
	Carbonate	40–43
	Chromate	26,44
	Fluoride	45
	Phosphate	36,37,46–51
	Sélénate / Sélénite	52–55
	Sulfate	51,56–60
	U (VI)	61–63
	Mo (VI)	64–70
	W (VI)	64,67,71
Lepidocrocite	Phosphate	47
	Arsenate	33,38,39
	Sélénate	55
Akaganéite	Phosphate	47,48
	Arsenate	39,72
Hematite	Phosphate	73–75
	Sulfate	60,76–78
	U (VI), Uranyl	79,80
	Arsenate / Arsénite	30,31,33,35,38,81
	Selenite / Sélénate	82
	Chromate	83,84
	Mo (VI)	66
	W (VI)	71

De nombreuses études se sont intéressées à la sorption des ions Mo(VI) sur les minéraux majoritaires composants les sols (oxy-hydroxydes de fer, goethite, ferrihydrite, kaolinite, illite, oxyde d'aluminium ...) mais peu avec les ions W(VI).^{64–71,85–90} Il en ressort que la quantité d'oxydes de fer présents dans les sols est très importante pour la sorption des oxoanions. De plus, ils sont connus pour s'adsorber fortement en sphère interne, et sont donc mieux retenus, à des pH acides. Cependant, le mécanisme d'adsorption et la spéciation de surface de ces ions reste encore sujet à discussion, puisque cela dépend fortement des conditions expérimentales et des méthodes utilisées pour la détermination.

La plupart des études ont été effectuées par modélisation sur la goethite. Zhang et Sparks⁶⁵ ont utilisé le modèle $2-pK$ pour calculer la distribution de l'ion MoO_4^{2-} sur la surface de la

goethite et ont pu mettre en évidence un mécanisme d'échange de ligand lorsque l'ion s'adsorbe en sphère interne. Plus récemment, le développement d'un modèle de complexation de surface de seconde génération appelé CD-MUSIC (*Charge Distribution MUlti-Site Complexation*),⁹¹ a permis à Rietra et al.⁶⁴ de prédire la formation d'un complexe bidentate sur la surface de la goethite à $\text{pH} \leq 6$ avec une concentration élevée en ions. Alors que, Xu et al.⁶⁷ ont trouvé un complexe monodentate en utilisant le même modèle mais avec des concentrations plus faibles d'ions en solution.

Les premières études *in situ* ont été effectuées par spectrométrie d'absorption des rayons X avec différentes conditions expérimentales (pH, concentration ...).^{68,70,71} Les auteurs observent une sorption bidentate du monomère ou des polymères sur la surface de la goethite et de l'hématite pour Mo(VI) et W(VI).

Les spectroscopies Raman et infrarouge ont été largement utilisées pour caractériser les solides obtenus pour la catalyse après sorption des ions Mo(VI) sur des oxydes de fer. Cependant, ces caractérisations ne sont jamais allées plus loin qu'une identification de la structure du complexe (tétraédrique ou octaédrique) sur la surface et ont été effectuées sur le solide après séchage. Les données spectroscopiques sont détaillées dans le Tableau 3 du Chapitre I.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge *in situ* va nous permettre de mettre en évidence les différentes géométries d'adsorption à la surface des (hydr)oxydes de fer par rapport aux conditions expérimentales (pH, concentration ...) directement en solution. La sorption des ions Mo(VI) et W(VI) sur le lépidocrocite, la goethite, l'akaganéite et l'hématite sera détaillée dans les parties qui suivent.

II LA LEPIDOCROCITE

1. INTRODUCTION

La sorption des ions molybdate et tungstate sur la lépidocrocite n'a encore jamais été étudiée dans la littérature. Il n'existe donc pas de données relatives à la spéciation de surface de ces espèces sur ce solide. Des données sur l'arsenate sont disponibles et une analogie peut être tentée. Des études par EXAFS ont montré qu'un complexe tel que l'arsenate se sorbe préférentiellement en complexe bidentate sur la surface de la lépidocrocite.^{33,38} Alors que Otte et al.³⁹ ont trouvé par DFT une structure monodentate binucléaire protonée pour l'arsenate sur la surface (010) de la lépidocrocite. La structure exacte de la sorption de surface sur la lépidocrocite reste donc un sujet fortement débattue dans la littérature.

Le principal objectif de ce travail est d'identifier la spéciation de surface du complexe sorbé en fonction du pH et de la concentration d'ions en solution par spectroscopie infrarouge *in situ* pour les ions Mo(VI) et W(VI).

2. SORPTION DES IONS Mo(VI)

2.a. IMPACT DU pH ET DE LA CONCENTRATION

Les spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions polymolybdate sur la lépidocrocite en fonction du pH et de la concentration avec une force ionique constante imposée par NaCl ($I = 0,01$ M) sont présentés Fig. 20. Les expériences en fonction du pH ont été effectuées pour trois concentrations différentes : 10^{-5} , 10^{-4} et 10^{-3} M de pH 8,50 à 3,00 avec un pas de 0,5 environ. Celles en fonction de la concentration ont été effectuées à trois pH différents : 6,00, 5,00 et $4,00 \pm 0,05$ en partant de 10^{-5} M jusqu'à 10^{-3} M avec un pas de 5 (10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M). L'équilibre est atteint entre 20 et 30 minutes après chaque addition de molybdate de sodium en solution ou après chaque changement de pH après un ajout de HCl.

Contrairement à la sorption de sphère externe dans les hydroxydes doubles lamellaires (Chapitre II), les spectres de sorption sur la lépidocrocite sont très différents de ceux des ions en solution (voir Chapitre I : Fig. 14). De plus, il y a un décalage, induit par la sorption, de la bande à 1021 cm^{-1} correspondant à la vibration des OH de la surface (010) de la lépidocrocite. Une sorption de surface en sphère interne sur cette face du solide, c'est-à-dire une création de liaison covalente entre le complexe et la surface, est donc envisageable.

Les spectres obtenus présentent deux bandes d'absorption majoritaires (Fig. 20) entre 800 et 950 cm^{-1} , dont l'intensité augmente, et qui se décalent vers les nombres d'onde plus élevés lorsque la concentration en solution d'ions molybdate augmente et lorsque le pH diminue. Le pH de la solution a une forte influence sur la sorption sur la lépidocrocite puisque sa diminution induit un fort décalage des bandes (entre 20 et 30 cm^{-1}) tandis que l'augmentation de la concentration change plus légèrement le spectre avec un décalage plus faible. Une autre bande est présente entre 830 et 850 cm^{-1} à concentration faible et à pH élevé, mais elle reste de faible intensité et disparaît avec l'augmentation de la concentration ou du pH comparée aux deux autres bandes (autour de 900 et 940 cm^{-1}) qui augmentent fortement. Il est donc possible qu'il y ait sorption de plus d'une espèce sur la surface en solution basique ou bien un changement de la spéciation de surface selon les conditions expérimentales.

Si l'on compare les spectres avec ceux du Tableau 3 du Chapitre I on peut remarquer qu'il n'y a pas d'étude infrarouge présentant des bandes similaires. Cependant, certaines études faites par spectroscopie Raman présentent deux bandes majoritaires vers 940 et 900 cm^{-1} notamment lors de la sorption du Mo sur des oxydes d'aluminium mais avec des intensités différentes.^{92,93} Les auteurs en ont simplement conclu que les espèces adsorbées correspondaient à celles présentes en solution (i.e. l'ion molybdate et/ou heptamolybate) selon les conditions expérimentales.

La désorption a été étudiée en augmentant le pH de la solution après la sorption. Les spectres obtenus lors de la sorption des ions polymolybdate en solution à 10^{-4} M à pH 3,03 puis lors de la désorption à pH > 9 après 6 min sont présentés Fig. 21. Le complexe adsorbé a

été quasi-totalement désorbé de la surface en très peu de temps, ce qui indique que les liaisons formées ne sont pas suffisamment fortes pour résister au changement de pH.

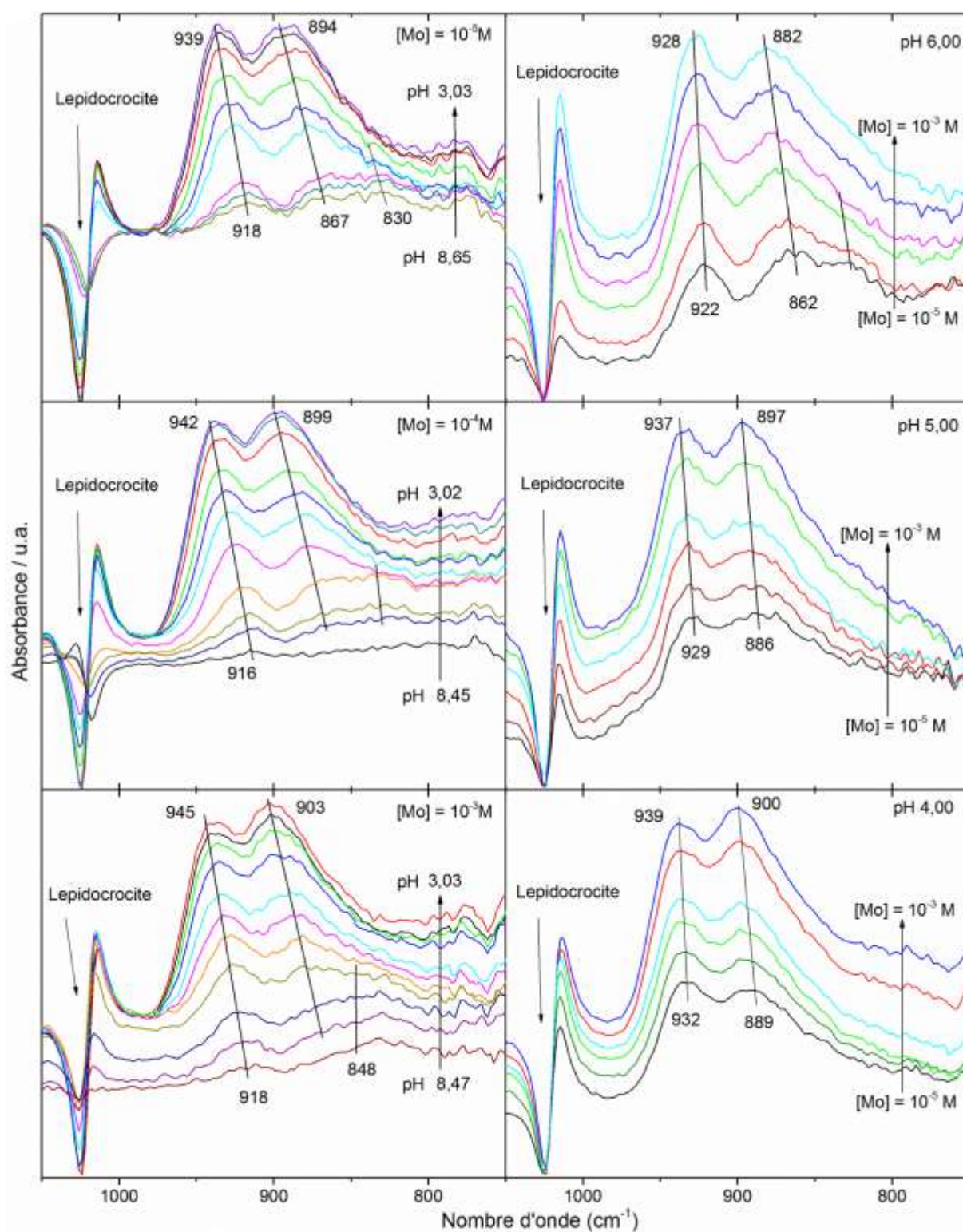


Fig. 20 Spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions Mo(VI) sur la lépidocrocite à différentes concentration (10^{-5} M, 10^{-4} M et 10^{-3} M) à gauche et différents pH (pH 6,00, 5,00 et $4,00 \pm 0,05$) à droite

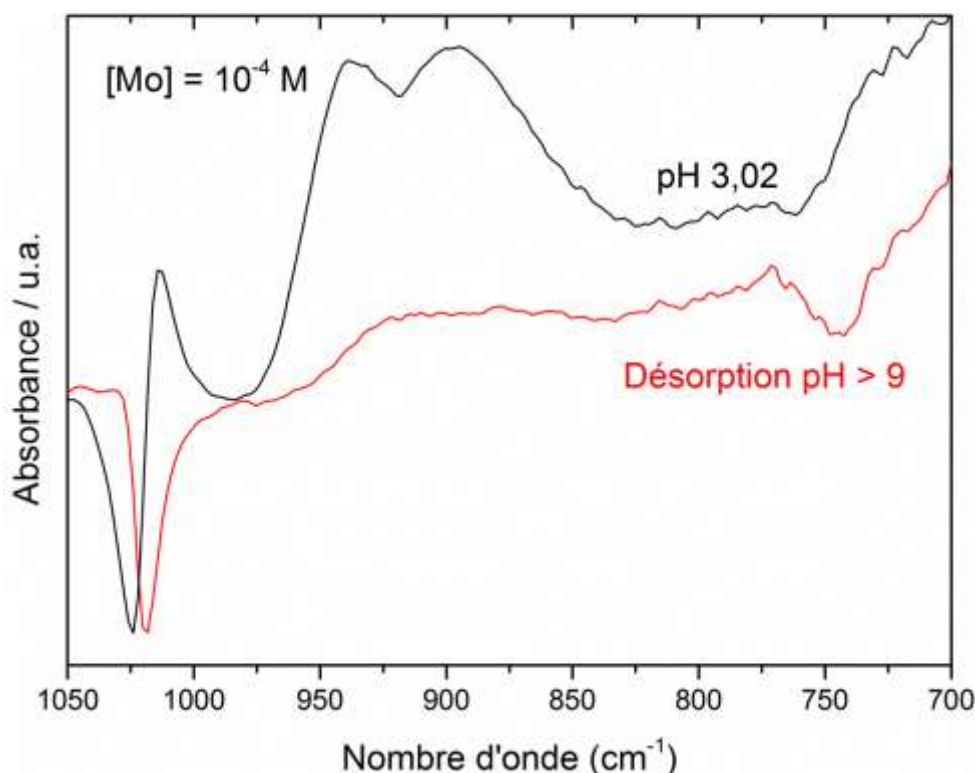


Fig. 21 Désorption des ions Mo(VI) sorbés sur la lépidocrocite à 10^{-4} M

2.b. DECOMPOSITION DES SPECTRES

Les spectres des ions molybdate adsorbés sur la lépidocrocite en fonction du pH ont été décomposés avec le minimum de pics gaussiens nécessaires. Les résultats de la décomposition sur les spectres sont illustrés en Annexe D Fig. 4. L'évolution des aires et de l'emplacement des pics en fonction du pH est représentée Fig. 22 pour les concentrations 10^{-4} et 10^{-3} M en ions molybdate en solution.

Il y a trois pics qui évoluent selon le pH. Le pic vers 930 cm^{-1} (bleu) est en constante augmentation sur toute la gamme de pH, tandis que les deux autres varient fortement l'un par rapport à l'autre. La bande vers 843 cm^{-1} (noir) augmente au début de la diminution du pH puis diminue fortement jusqu'à disparaître lorsque la bande à 890 cm^{-1} (rouge) augmente drastiquement. La disparition du pic à 843 cm^{-1} est donc corrélée à l'augmentation de celui à 890 cm^{-1} . Une évolution entre deux bandes est significative de la présence de deux espèces ou d'un changement de la nature du complexe sur la surface. A pH 3,03 il ne reste que les deux bandes majoritaires vers 930 et 890 cm^{-1} et donc qu'une seule espèce adsorbée sur la surface.

Nous avons vu dans le Chapitre I, que l'adsorption de surface menait à la diminution de la symétrie du complexe et donc au changement du spectre. Un spectre comprenant seulement deux bandes peut être représentatif d'une sorption en monodentate d'un complexe C_{3v} . Or à pH 3, il y a majoritairement des ions polymolybdate en solution. Cependant, si ces polyanions se sorbaient sur la surface on observerait un changement significatif du spectre, comme l'apparition de plusieurs nouvelles bandes, ce qui n'est pas le cas. De plus, les bandes sont présentes à pH élevé alors qu'aucun polyanion n'est présent en solution. Il y a donc sorption

de l'ion MoO_4^{2-} sur la surface (010) de la lépidocrocite en solution basique. Si le pH est diminué, le complexe va progressivement se protoner. C'est ce que l'on observe avec la diminution du pic à 843 cm^{-1} , correspondant à l'une des vibrations asymétriques dégénérées O-Mo-O du complexe, et l'apparition du pic à 890 cm^{-1} , correspondant à cette même vibration mais avec un proton : O-Mo-OH. Ainsi, les bandes de l'ion non protoné adsorbé sur une surface ont un écart de $80\text{-}90\text{ cm}^{-1}$, et celles de l'espèce protonée $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}$, soit presque deux fois moins.

Le décalage progressif des bandes provient d'un changement d'environnement des complexes adsorbés : la protonation des complexes et l'augmentation du taux de recouvrement. En effet, on observe un décalage de ces bandes lorsque la concentration des ions en solution est augmentée (Fig. 20). De plus, une solution acide favorise l'adsorption, il y aura donc une augmentation du taux de recouvrement lorsque le pH diminue en plus de la protonation de l'espèce adsorbée.

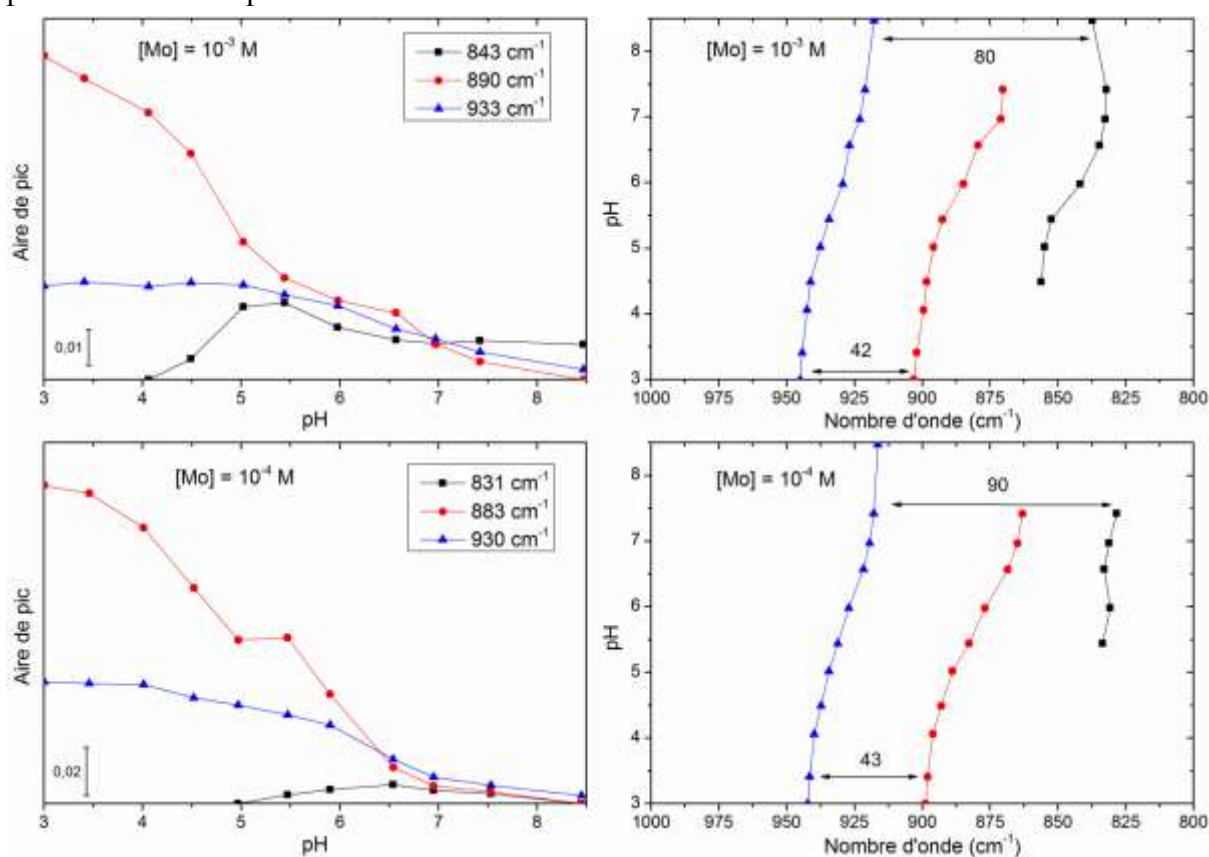


Fig. 22 Résultats de la décomposition des spectres de la sorption de Mo(VI) sur la lépidocrocite à 10^{-3} M et 10^{-4} M

2.c. POLARISEUR

L'utilisation d'un polariseur infrarouge permet de déterminer l'orientation des liaisons chimiques d'un solide, d'une molécule ou encore d'un complexe adsorbé par rapport à la surface du cristal ATR. ⁹⁴⁻⁹⁸ Le principe de fonctionnement du polariseur est résumé en Annexe B.

Comme représenté dans la Fig. 23, le signal est divisé en deux composantes avec une lumière polarisée p et l'autre s permettant de collecter les spectres A_p et A_s respectivement. Sachant que l'angle d'incidence d'un rayonnement infrarouge sur le cristal ATR est de 45° , la polarisation s correspond à la direction de l'axe y du système de coordonnées cartésiennes et donc parallèle à la surface du cristal, alors que la polarisation p se trouve dans le plan xy , soit perpendiculaire à la surface, et contient donc un mélange des modes parallèles et perpendiculaires au cristal.

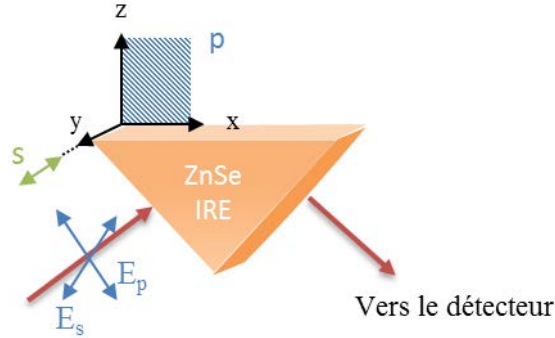


Fig. 23 Représentation schématique de l'expérience ATR avec polariseur

2.c.i SOLUTION ISOTROPE

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la mesure d'une solution, échantillon isotrope par nature, afin d'obtenir les paramètres initiaux du système. Les spectres d'une solution de HNO_3 à 0,1 M non polarisée et polarisée à 0 et 90° (après un *background* sur l'eau) correspondant aux spectres A_p et A_s respectivement sont présentés Fig. 24. Les spectres présentent une bande entre 1300 et 1450 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de l'ion nitrate. Le spectre A_p est composé des vibrations parallèles et perpendiculaires à la surface et possède une forte intensité. Il est donc nécessaire d'effectuer une meilleure séparation des orientations pour obtenir l'impact de la polarisation sur le système.

Il est possible de calculer les spectres polarisés selon les trois directions des coordonnées cartésiennes selon les équations suivantes : ^{97,98}

$$A_z = A_p - kA_s \quad (\text{Eq. 1})$$

$$A_s = A_y \quad (\text{Eq. 2})$$

$$A_p = A_x + A_z \quad (\text{Eq. 3})$$

Où A_x , A_y et A_z sont les spectres polarisés selon les directions cartésiennes x , y et z respectivement et k est un facteur dépendant de la nature du cristal et de l'angle d'incidence. Pour un cristal de type ZnSe et un angle de 45° : $k = 0,791$.

Le Tableau 4 présente les rapports de la bande des ions nitrate entre chaque spectre polarisé (spectres non montrés). On peut remarquer que le rapport des spectres selon les axes x et y est légèrement supérieur à 1 induisant également un léger décalage pour les autres

rapports. Ceci peut être dû à la position de notre système, à l'angle et/ou la position du laser sur le cristal ou encore au polariseur. Pour les interprétations des résultats dans cette thèse, nous avons donc considéré qu'une bande est isotrope si le rapport est situé entre 0,9 et 1,2 selon l'axe z, et de 1,26 pour le rapport A_y/A_x .

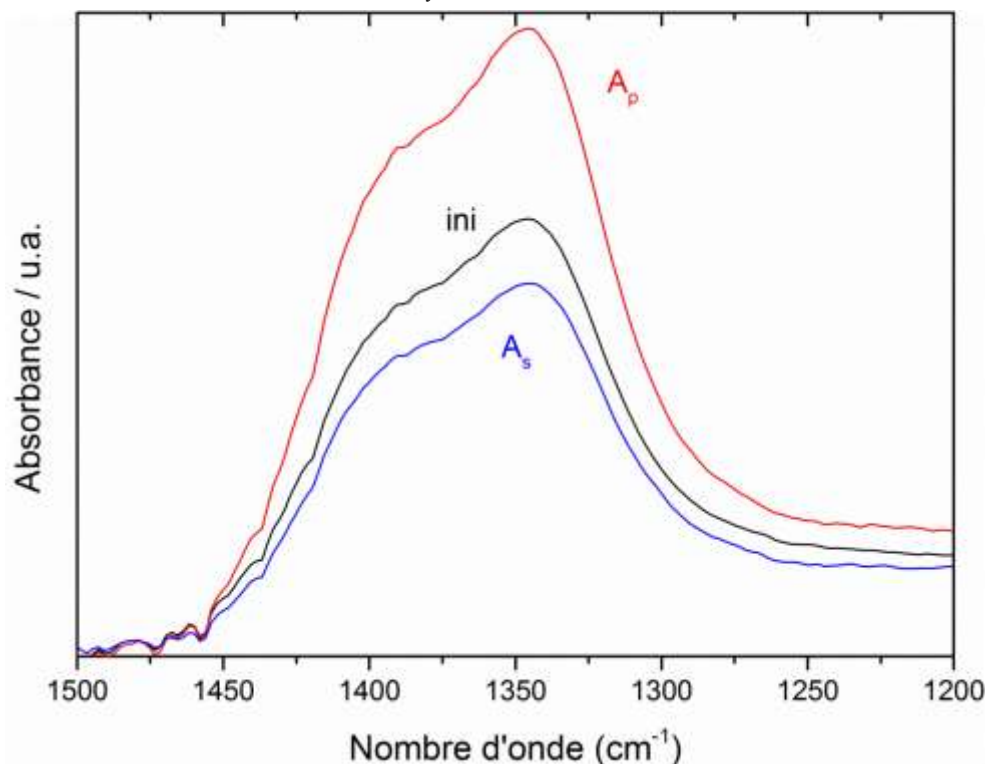


Fig. 24 Spectres ATR-FTIR avec polariseur d'une solution de HNO_3 à 0,1 M

Tableau 4 Rapport de la bande du nitrate selon les axes x, y et z

Rapport	NO_3^-
A_z/A_x	1,171
A_z/A_y	0,926
A_y/A_x	1,264

2.c.ii LEPIDOCROCITE

Les spectres non polarisée et polarisée d'un dépôt de lépidocrocite sur le cristal dans en présence d'eau, obtenus après un *background* sur l'eau, à 0 et 90°, correspondant aux spectres A_p et A_s respectivement, sont présentés Fig. 25.

Le spectre A_p présente des bandes beaucoup plus intenses à 748, 1155 et 3067 cm^{-1} . L'analyse étant effectuée dans l'eau, les bandes supérieures à 2500 cm^{-1} contiennent celles de l'eau en plus des vibrations OH du volume, ce qui les rend difficilement interprétable. La différence majeure entre les spectres A_p et A_s provient du fait que les vibrations hors du plan sont généralement plus intenses dans la direction polarisée p .⁹⁴

Le rapport dichroïque (RD) peut être calculé selon la formule ci-après :

$$RD = \frac{A_s}{A_p} \quad (\text{Eq. 4})$$

Ce rapport permet de déterminer une orientation préférentielle des bandes par rapport à la surface et donc l'orientation du solide sur le cristal. Si $RD > 1$ la vibration est orientée majoritairement parallèlement à la surface du cristal tandis que si $RD < 1$ elle sera orientée perpendiculairement.

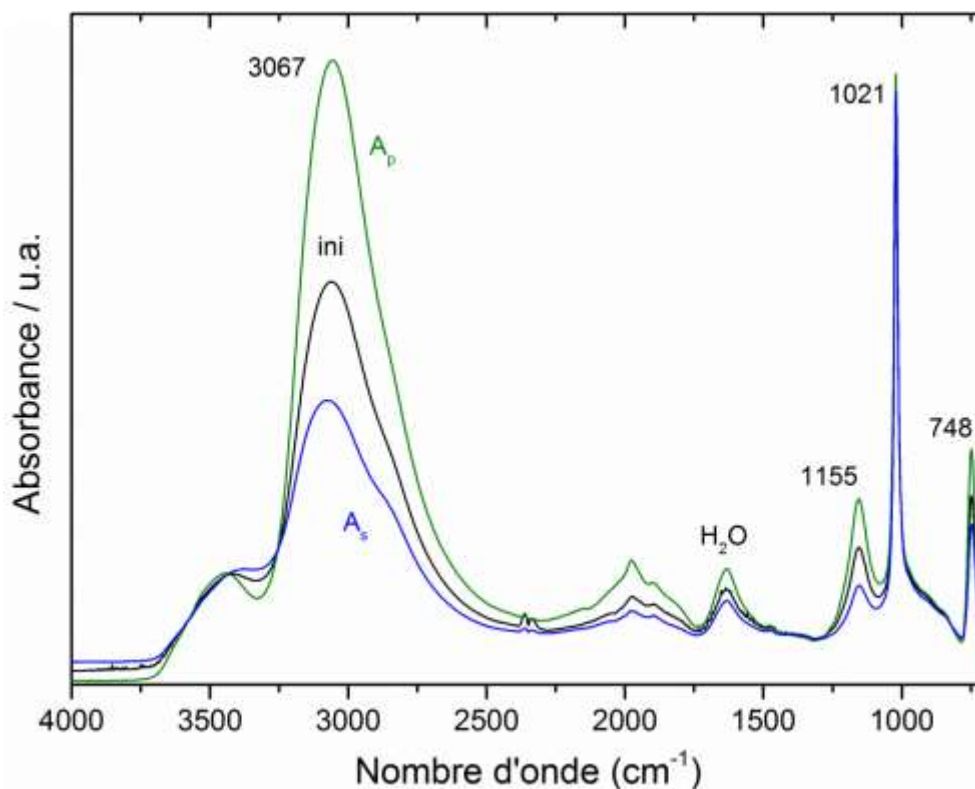


Fig. 25 Spectres ATR-FTIR avec polariseur de la lépidocrocite dans l'eau initiale et à 0 et 90°

Le Tableau 5 présente les résultats obtenus pour les trois bandes principales de la lépidocrocite avec les aires de pics. Les bandes à 1156 et 748 cm^{-1} présentent une forte orientation préférentielle perpendiculaire à la surface du cristal ATR alors que la bande à 1021 cm^{-1} ne semble pas être très orientée. Cependant, le spectre A_p est composé des vibrations parallèles et perpendiculaires à la surface, l'orientation observée est donc biaisée et nécessite une meilleure séparation des orientations.

Tableau 5 Dichroïsme des bandes de la lépidocrocite

Bandes	1156 cm^{-1}	1021 cm^{-1}	748 cm^{-1}
RD	0,304	0,989	0,586
Orientation	\perp	-	\perp

La Fig. 26 présente les spectres polarisés de la lépidocrocite selon les trois directions de l'espace cartésien. Le spectre A_z est très différent des deux autres, indiquant une orientation préférentielle par rapport à la surface avec la bande à 1021 cm^{-1} très faible comparée aux deux autres spectres.

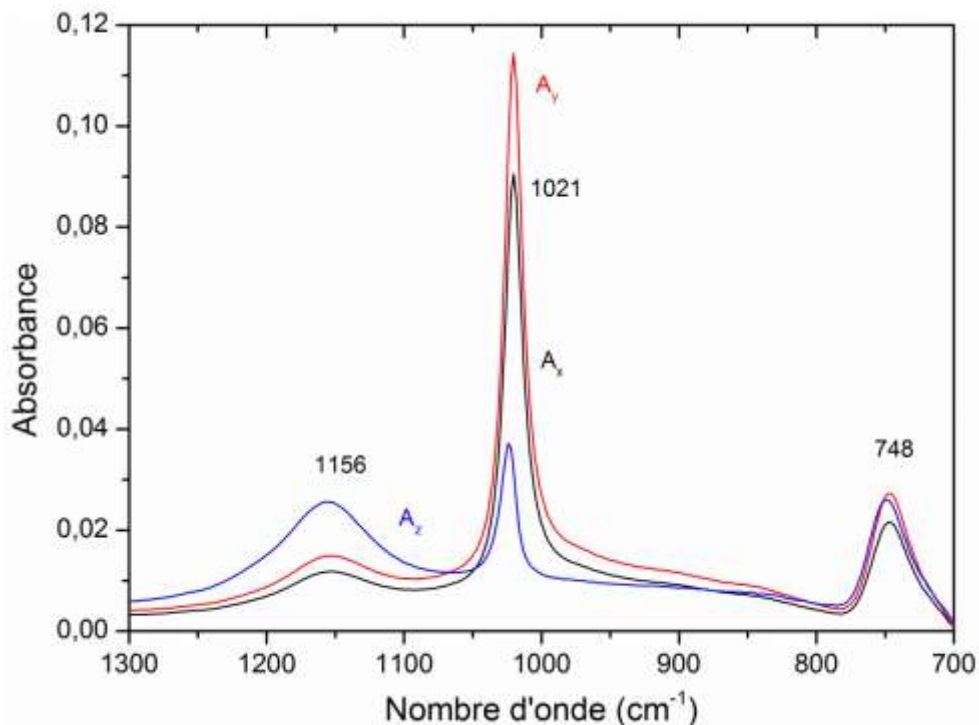


Fig. 26 Spectres ATR-FTIR polarisés de la lépidocrocite selon les trois directions de l'espace

Le Tableau 6 présente les rapports pour chaque pic entre les différents spectres polarisés. On peut voir que la bande à 1156 cm^{-1} est majoritairement orientée selon l'axe z, soit perpendiculaire à la surface, celle à 1021 cm^{-1} est principalement parallèle à la surface de l'ATR et la bande à 748 cm^{-1} est orientée selon le plan yz. Sachant que la bande à 1021 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation dans le plan (010) des groupements OH et que les deux autres bandes sont les déformations hors de ce plan, on peut en déduire que la lépidocrocite se dépose naturellement avec la face (010) parallèle à la surface de l'ATR, ce qui est cohérent avec un dépôt naturel des feuillets sur la surface du cristal comme illustré Fig. 27.

Tableau 6 Rapport des bandes de la lépidocrocite selon les axes x, y et z

Bandes	1156 cm^{-1}	1021 cm^{-1}	748 cm^{-1}
A_z/A_p	1,012	0,226	0,610
A_z/A_x	4,470	0,287	1,100
A_z/A_y	3,534	0,227	0,870
A_y/A_x	1,265	1,264	1,264

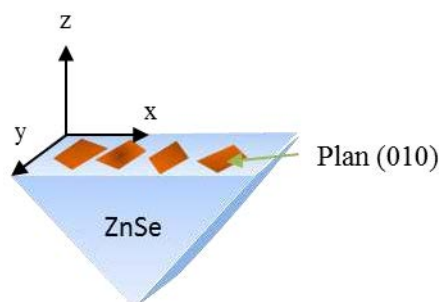


Fig. 27 Dépôt orientée de la lépidocrocite sur le cristal ATR

2.c.iii SORPTION

La même étude a été effectuée lors de la sorption des ions molybdate sur la lépidocrocite à pH 4,35 et 10^{-3} M dont les spectres sont présentés Fig. 28. Les deux bandes n'ont pas le même comportement selon l'axe. Les spectres ont été décomposés en deux pics Gaussien et le rapport selon les coordonnées cartésiennes pour chacun des pics est présenté dans le Tableau 7.

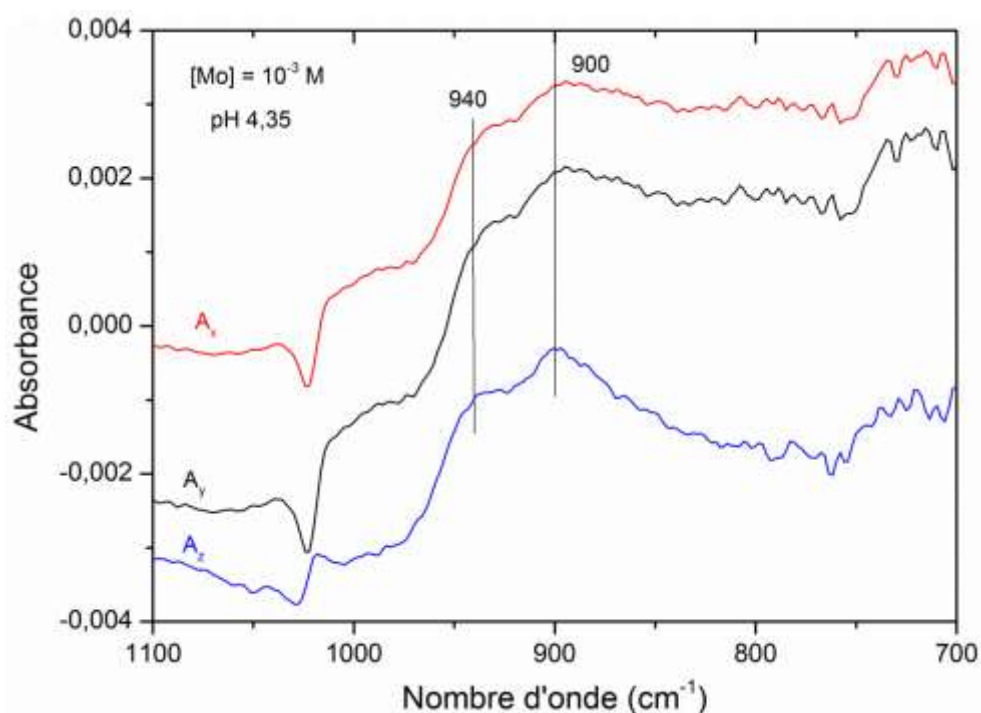


Fig. 28 Spectres ATR-FTIR polarisés de la sorption des ions molybdate sur la lépidocrocite

On peut voir que la bande à 900 cm^{-1} est majoritairement orientée selon l'axe z et celle à 940 cm^{-1} n'a pas de plan préférentiel. Le complexe a donc une seule vibration orientée. Comme nous l'avons vu précédemment la bande à 900 cm^{-1} est attribuée à la vibration Mo-OH du complexe adsorbé. Cette vibration ne peut pas être parallèle à la surface du fait de l'encombrement stérique et de la formation de liaisons hydrogène entre les complexes. Ainsi, le complexe peut être penché sur la surface avec la liaison Mo-OH orientée perpendiculairement.

Le complexe est donc adsorbé sur la face parallèle à la surface de l'ATR, confirmant la sorption sur la face (010) suggérée précédemment. Du fait que cette surface ne comporte que des sites binucléaires, la sorption des ions MoO_4^{2-} s'effectue en complexe monodentate binucléaire protoné ou non protoné selon les conditions expérimentales. Ces résultats ont été confirmés à l'aide de la modélisation moléculaire dans le Chapitre IV.

Tableau 7 Rapport des bandes du complexe Mo(VI) adsorbé sur la lépidocrocite

Bandes	900 cm^{-1}	940 cm^{-1}
Az/Ax	1,683	1,185
Az/Ay	1,276	0,956
Ay/Ax	1,320	1,240

3. SORPTION DES IONS W(VI)

3.a. IMPACT DU pH ET DE LA CONCENTRATION

Les spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions polytungstate sur la lépidocrocite en fonction du pH et de la concentration avec une force ionique constante imposée par NaCl ($I = 0,01 \text{ M}$) sont présentés Fig. 29. Les expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions que lors de la sorption des ions polymolybdate : à trois concentrations différentes en diminuant le pH (10^{-5} , 10^{-4} et 10^{-3} M) et à trois pH différents en augmentant la concentration progressivement (pH 6,00, 5,04 et $4,00 \pm 0,05$). L'équilibre est atteint entre 15 et 30 min après chaque addition de molybdate de sodium en solution ou après chaque changement de pH après un ajout de HCl.

Les spectres obtenus avec une concentration d'ions polymolybdate en solution de 10^{-3} M sont beaucoup plus faibles que les autres. Ceci est dû à un problème de purge du détecteur, le rendant moins sensible pendant l'expérience. De ce fait, l'interprétation des spectres se fera principalement via les autres conditions.

Les spectres présentent deux bandes d'absorption (Fig. 29) entre $850 - 950 \text{ cm}^{-1}$, dont l'intensité augmente et qui se décalent vers les nombre d'onde plus élevés principalement lorsque le pH diminue. En effet, l'augmentation de la concentration n'a que peu d'influence sur les spectres avec un décalage des bandes de seulement 2 à 5 cm^{-1} , alors que la diminution du pH induit une augmentation d'environ 20 cm^{-1} .

Tout comme lors de la sorption des ions molybdate, les spectres de sorption ne correspondent pas à ceux des espèces en solution (voir Chapitre I : Fig. 20), et un décalage de la bande de la lépidocrocite à 1021 cm^{-1} (OH de la surface (010)) est également observé. De plus, les spectres obtenus sont très similaires à ceux enregistrés lors de la sorption des ions molybdate. Il y a donc eu une adsorption de surface des espèces présentes en solution et formation de complexe de sphère interne.

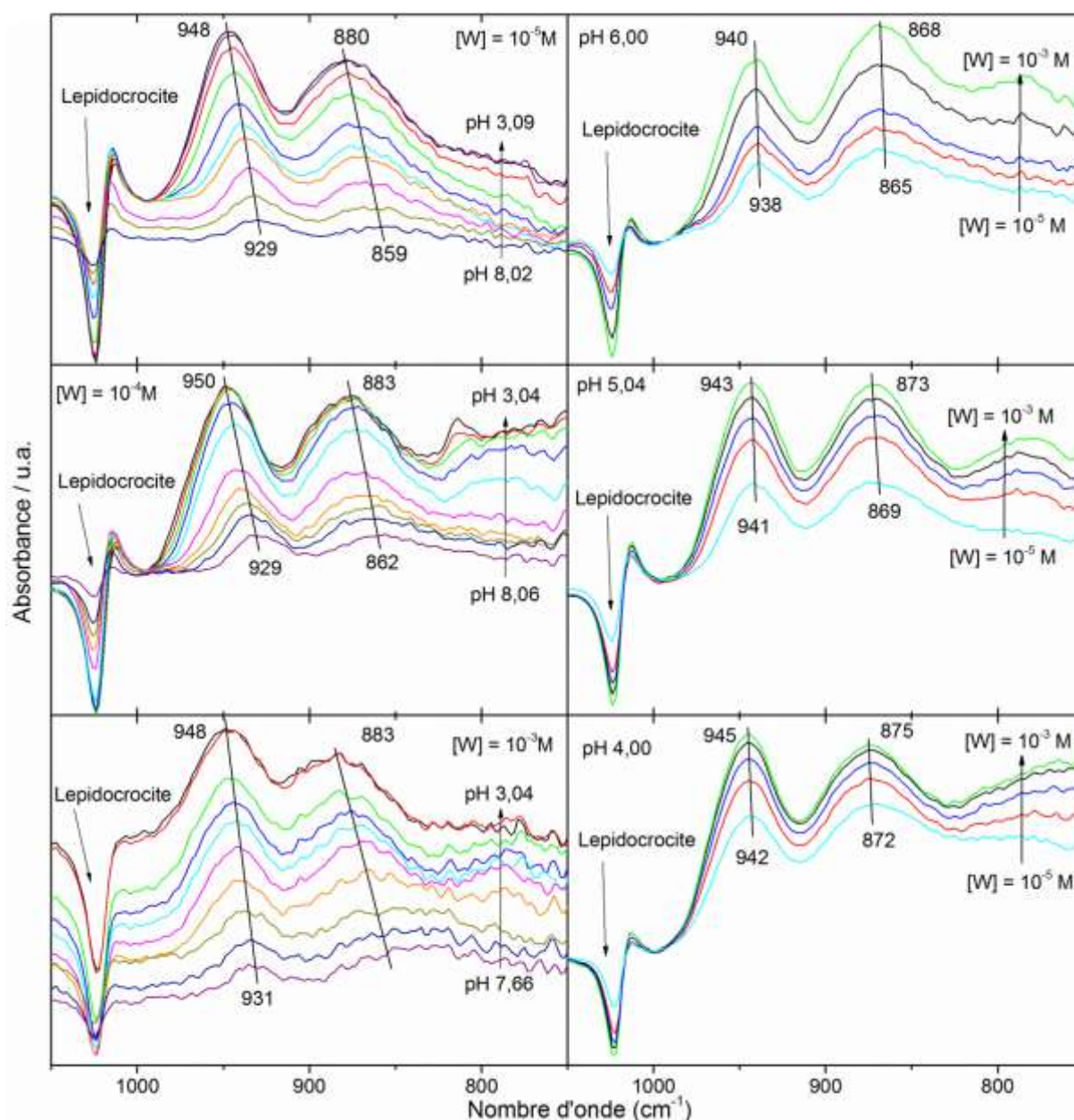


Fig. 29 Spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions W(VI) sur la lépidocrocite pour différentes concentration (10^{-5} M, 10^{-4} M et 10^{-3} M) à gauche et différents pH (6,00, 5,04 et 4,00 \pm 0,05) à droite

La désorption a été étudiée en augmentant le pH de la solution après la sorption. Les spectres obtenus lors de la sorption des ions polytungstate en solution à 10^{-4} M à pH 3,04 puis lors de la désorption à pH 6,38 après 10 min et à pH 9,82 après 20 min du changement de pH sont présentés Fig. 30. Contrairement à la sorption des ions molybdate, le complexe de tungstène est plus stable sur la surface de la lépidocrocite et met beaucoup plus de temps pour se désorber. Lorsque le pH est augmenté à pH 6,38, on retourne à l'état de 6,38. La sorption de surface est donc réversible. Si le pH augmente encore, la désorption a lieu mais très lentement puisque au bout de 20 minutes le système n'est toujours pas à l'équilibre et la désorption n'est pas finie. Dans le cas du tungstène il y a un meilleur recouvrement

orbitale, puisque l'expansion des orbitales 5d est plus grande que celle des orbitales 4d.⁹⁹ De ce fait, le tungstène forme des liaisons beaucoup plus fortes que celle du molybdène et donc des complexes plus stables sur la surface.

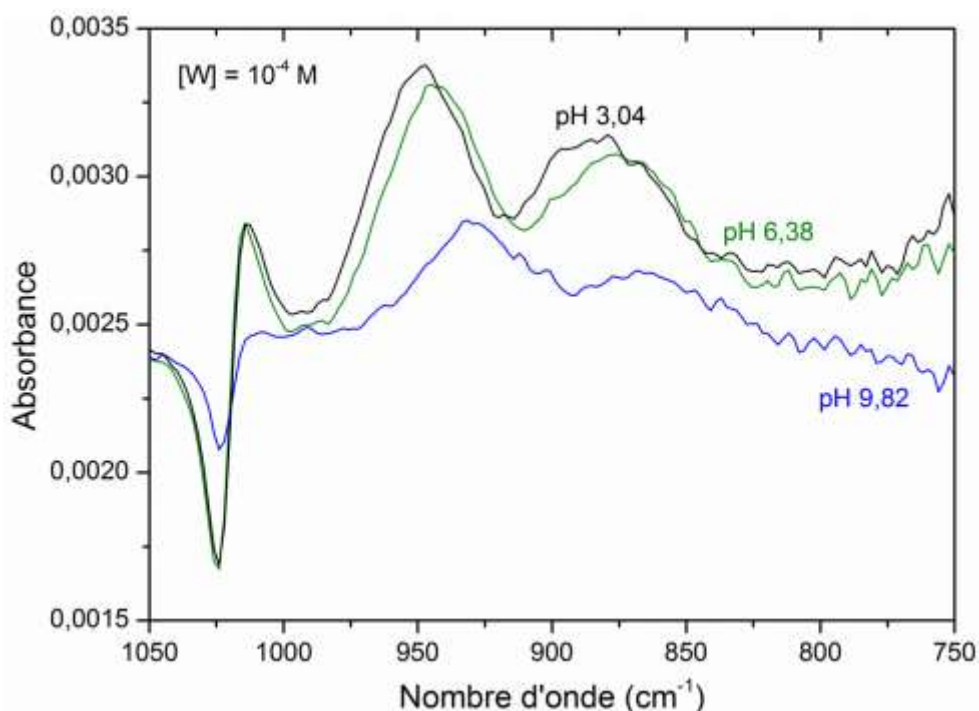


Fig. 30 Désorption des ions W(VI) sorbés sur la lépidocrocite à 10^{-4} M

3.b. DECOMPOSITION DES SPECTRES

Les spectres des ions tungstate adsorbés sur la lépidocrocite en fonction du pH ont été décomposés avec le minimum de pics gaussiens nécessaires. Le résultat de la désorption est illustré en Annexe D Fig. 5. L'évolution des aires et de l'emplacement des pics en fonction du pH est représentée Fig. 31 pour les concentrations 10^{-4} et 10^{-5} M en ions molybdate en solution.

Il y a deux pics qui évoluent conjointement selon le pH jusqu'à atteindre un plateau. Il n'y a donc qu'une seule espèce adsorbée sur la surface. Tout comme avec les ions molybdate, un spectre comprenant seulement deux bandes de sorption peut être représentatif d'une sorption en monodentate d'un complexe C_{3v} , il n'y a donc pas polymérisation malgré la présence de polyanions en solution. Le plateau est atteint plus rapidement et il y a une inversion de l'aire des bandes lorsque la concentration augmente. Une concentration plus élevée en solution implique une possibilité d'un taux de recouvrement plus élevé sur la surface et une diminution du pH favorise l'adsorption de surface. Les ions tungstate ont tendance à augmenter leur sphère de coordination de quatre à six plutôt que de se protoner.¹⁰⁰ De ce fait, la protonation de l'ion WO_4^- n'est pas favorable contrairement aux ions molybdate. De plus, les deux bandes de sorption évoluent de la même manière lorsque le pH diminue et sont séparées d'environ 70 cm^{-1} sur toute la gamme de pH étudiée. Un tel écart de pic a été associé à l'espèce non protoné dans le cas des ions molybdate. S'il y avait protonation du complexe de tungstène, il

devrait y avoir soit un nouveau pic qui apparait (comme avec les ions molybdate) soit un décalage important de l'une des deux bandes. Ainsi, il y a la sorption de l'ion WO_4^{2-} sur la surface (010) de la lépidocrocite via un complexe monodentate binuclaire.

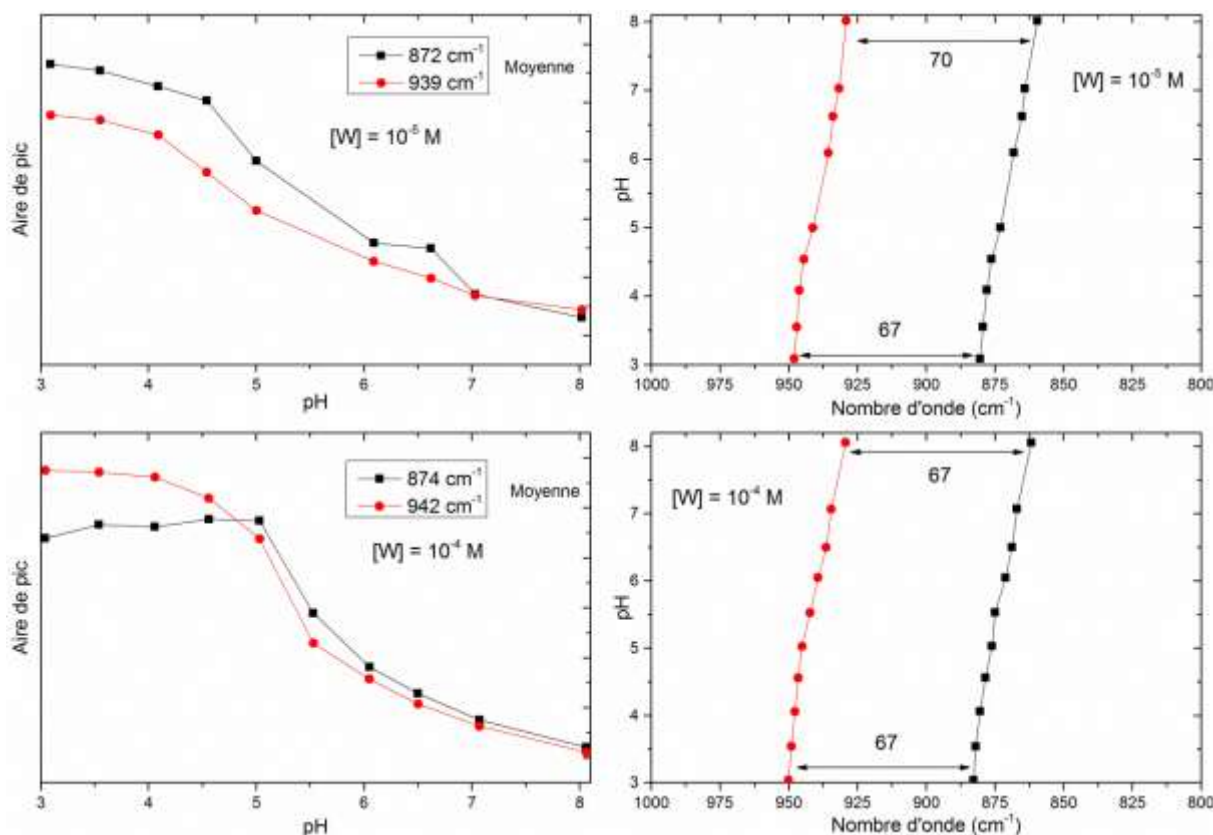


Fig. 31 Résultats de la décomposition des spectres de la sorption de W(VI) sur la lépidocrocite à 10^{-4} M et 10^{-5} M

4. CONCLUSION

La spectroscopie infrarouge *in situ* a permis de déterminer la spéciation de surface des ions Mo(VI) et W(VI) sur la lépidocrocite. L'ajout d'un polariseur nous a permis de discriminer la surface préférentielle des ions adsorbés.

Les ions Mo(VI) s'adsorbent majoritairement en complexe monodentate protoné binucléaire C_{3v} sur la surface (010) de la lépidocrocite lorsque le pH est < 5 (la surface (010) ne comportant que des sites binucléaires). Alors qu'à $\text{pH} > 5$, il y a un mélange entre les complexes monodentate protoné et non protoné sur la surface, dépendant des conditions expérimentales. Les ions W(VI) s'adsorbent uniquement via le complexe monodentate non protoné C_{3v} sur la surface (010). La Fig. 32 illustre le complexe de surface observé. Ainsi, seuls les monomères se sont adsorbés sur la surface de la lépidocrocite et ce même si ces ions sont en minorité dans le milieu face aux ions polymères.

Afin de confirmer les observations faites par spectroscopie infrarouge, une étude DFT sur la spéciation de surface des ions Mo(VI) sur la surface (010) de la lépidocrocite a été effectuée. Cette partie est détaillée ultérieurement dans le Chapitre IV.

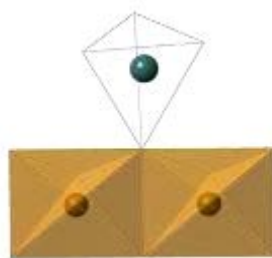


Fig. 32 Schéma du complexe monodentate binuclaire sur la lépidocrocite

III LA GOETHITE

1. INTRODUCTION

De nombreuses études se sont intéressées à la sorption des ions Mo(VI) sur la goethite principalement pour la compréhension des phénomènes d'adsorption lors de pollution de l'environnement induites par l'industrie métallurgique ou minière.^{101,102} Comme nous l'avons détaillé dans la partie I4, une grande partie des études ont été effectuées à l'aide de modèle de surface et d'isothermes d'adsorption afin d'identifier les complexes de surfaces.^{64-67,85} Depuis quelques années, l'utilisation des méthodes tels que la spectrométrie d'absorption des rayons X (XAFS) s'est diversifiée, rendant possible les analyses *in situ*.^{68,70} Contrairement aux ions molybdate, il n'y a que très peu d'étude sur la sorption des ions W(VI) sur la goethite.^{67,71}

Aucun consensus n'a pour l'instant été trouvé entre les données de la littérature puisqu'il n'existe aucune donnée spectroscopique détaillée (IR ou Raman) de la sorption de ces ions sur la goethite pour discriminer les résultats. En effet, le positionnement des bandes vibrationnelles O-H de la goethite empêche toute observation de la sorption de ces ions par spectroscopie. Nous nous sommes affranchis de ce problème en synthétisant une goethite deutérée dont les bandes de vibrations O-D ne sont plus dans la zone d'intérêt des polyoxométalates.

Notre travail a donc pour but d'identifier la spéciation de surface du complexe sorbé sur la goethite deutérée pour les ions Mo(VI) et W(VI) à l'aide de la spectroscopie infrarouge *in situ* et de confronter nos résultats avec les données de la littérature.

2. SORPTION DES IONS Mo(VI) SUR LA GOETHITE DEUTEREE

2.a. IMPACT DE LA CONCENTRATION

Afin d'éviter toute dégradation de la surface de la goethite deutérée, le pH est gardé constant au cours des expériences, et donc seul l'impact de la concentration des ions en solution a été étudié. Les spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions polymolybdate sur la goethite deutérée en fonction de la concentration en solution à pH 4,00 et 5,00 \pm 0,03, et

avec une force ionique constante (imposée par NaCl 10^{-2} M : $I = 0,01$ M) sont présentés Fig. 33. L'équilibre est atteint entre 10 et 30 min après chaque addition de molybdate de sodium en solution.

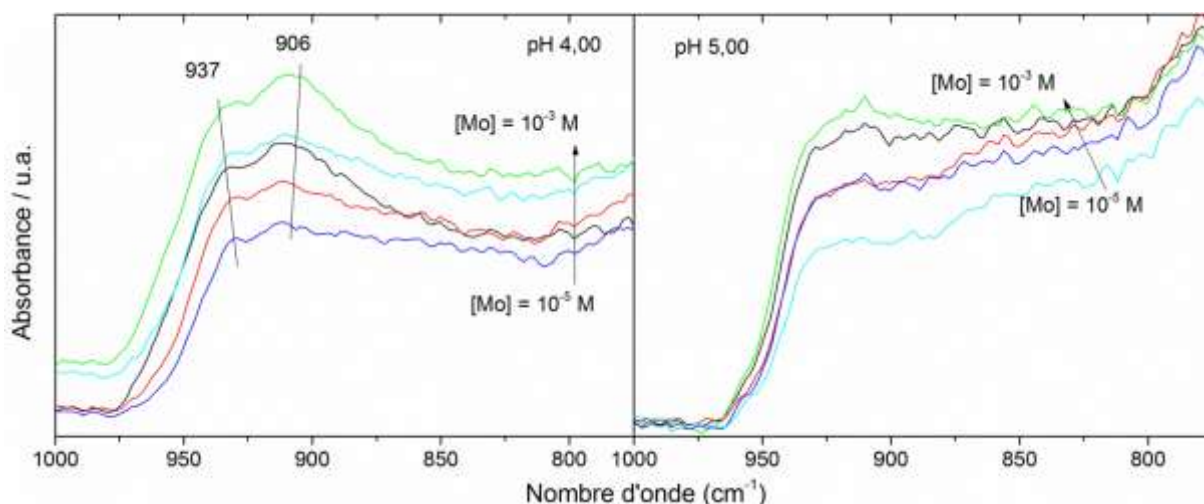


Fig. 33 Spectres ATR-FTIR *in situ* des ions Mo(VI) sur la goethite deutérée

Les spectres obtenus sont très bruités et l'intensité du signal est assez faible. A $\text{pH} > 5,00$, les spectres ne sont pas distinguables du bruit de fond, ce qui les rend ininterprétables. La sorption est donc trop faible pour être détectée.

A $\text{pH} 5,00$, les spectres présentent une bande large entre 950 et 850 cm^{-1} . Lorsque la concentration est faible à $\text{pH} 4,00$, on observe le même type de spectre qu'à pH plus élevée, mais lorsque la concentration augmente il devient possible de détecter l'adsorption et d'identifier deux bandes d'adsorption dans le massif à 906 et 937 cm^{-1} .

La détection de deux bandes peut correspondre à la sorption d'un ion monodentate C_{3v} sur la surface comme déjà observée sur la lépidocrocite. De plus, les deux bandes observées sont similaires à celles obtenues sur cette phase (Fig. 20). Malheureusement, la mauvaise qualité du signal rend impossible une décomposition des spectres, excepté sur le dernier ($\text{pH} 4,00$ et 10^{-3} M), ce qui a permis de positionner les bandes. Il n'est donc pas possible pour cette phase de déterminer si le complexe adsorbé est protoné ou si il y a une augmentation du taux de recouvrement à la surface.

D'après la littérature, les ions Mo(VI) se sorbent sur la goethite soit en complexe monodentate C_{3v} ,^{65,67} soit en un mélange de complexe tétraédrique (C_{2v}) et octaédrique bidentate à $\text{pH} 4,00$.^{68,70} Si la polymérisation des ions molybdate avait lieu sur la surface de la goethite ou que les ions polymolybdate s'adsorbaient directement, le spectre serait bien plus complexe avec de nombreuses bandes caractéristiques des complexes octaédriques. La polymérisation de surface sur la goethite deutérée n'est donc pas envisageable d'après les spectres obtenus. Un complexe bidentate C_{2v} présenterait trois bandes de sorption (voir Chapitre I), la mauvaise intensité des bandes ne nous permet pas de déterminer la présence d'un troisième pic au sein du système. Mais la ressemblance avec les spectres de sorption sur

la lépidocrocite laisse à penser qu'un complexe monodentate C_{3v} est la géométrie la plus probable.

2.b. POLARISEUR

2.b.i GOETHITE DEUTEREE

La Fig. 34 présente les spectres polarisés d'un dépôt de goethite deutérée avec une goutte d'eau sur sa surface selon les trois directions de l'espace cartésien. Le spectre A_z est très différent des deux autres, indiquant une forte orientation préférentielle par rapport à la surface du cristal pour la bande à 2373 cm^{-1} , alors que les bandes à 2341 , 944 et 895 cm^{-1} ne sont présentes que sur les spectres A_x et A_y et donc parallèles à la surface. D'après la structure de la goethite, le pic à 2373 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation O-D de la surface (001) et est donc perpendiculaire à ce plan, tandis que celles à 944 et 895 cm^{-1} sont des vibrations de déformation dans le plan (001) et sont donc parallèles au plan.¹⁶ Ainsi, la goethite deutérée se dépose naturellement sur la face (001) sur le cristal ATR (axe des aiguilles comme illustré Fig. 35).

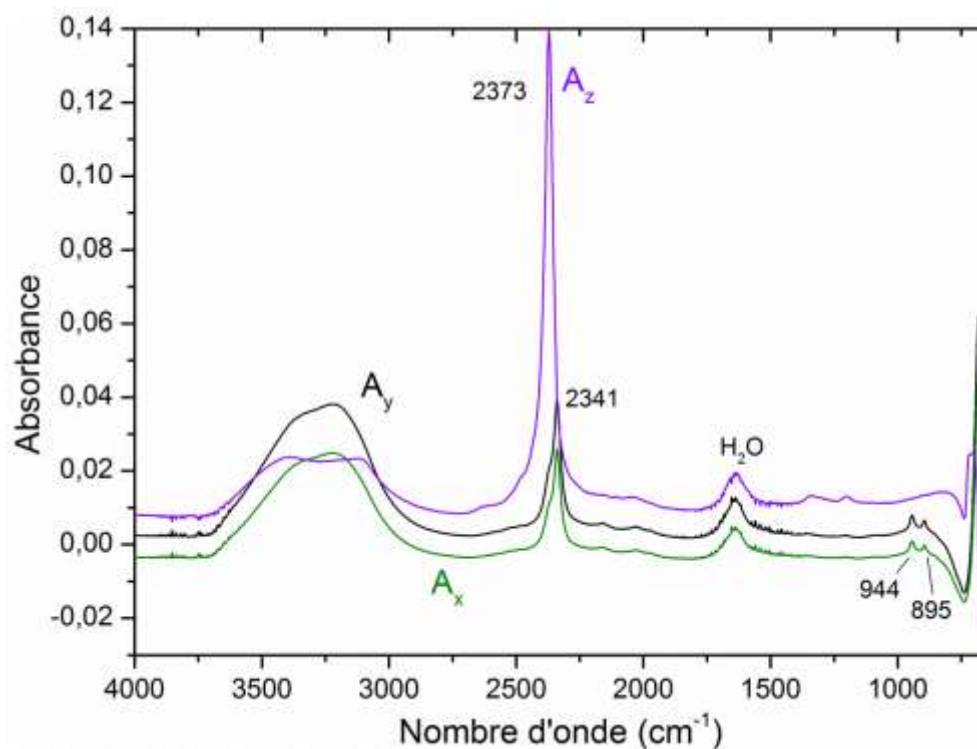


Fig. 34 Spectres ATR-FTIR polarisés de la goethite deutérée selon les trois directions de l'espace

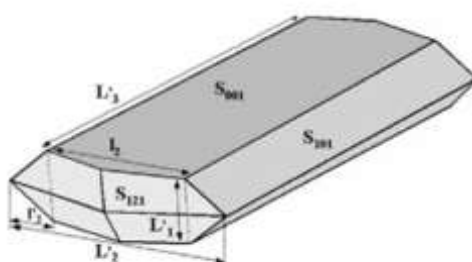


Fig. 35 Représentation schématique d'une particule de goéthite ¹⁰³

2.b.ii SORPTION

Les spectres infrarouge polarisés de la sorption des ions Mo(VI) sur la goéthite deutérée, à pH 4,00 et 10^{-3} M, selon les trois directions de l'espace sont présentés Fig. 36. Les deux bandes ont un comportement différent selon l'axe observé. Les spectres ont été décomposés en deux pics gaussiens et le rapport pour chacun des pics est présenté dans le Tableau 8. Le résultat de la décomposition est illustré en Annexe D Fig. 6.

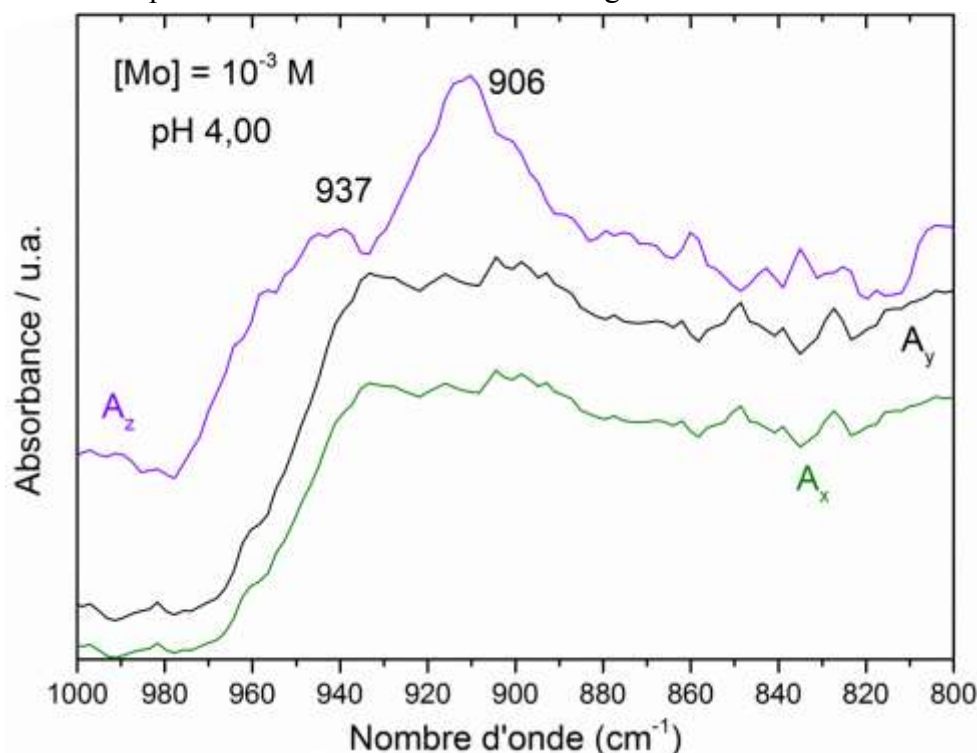


Fig. 36 Spectres ATR-FTIR polarisés de la sorption des ions molybdate sur la goéthite deutérée

La bande à 906 cm^{-1} est très orientée selon l'axe z, alors que celle à 937 cm^{-1} est orientée parallèlement à la surface du cristal. Le complexe est donc penché par rapport à la surface du cristal, et est adsorbé sur une surface positionnée sur le côté d'une particule en complexe monodentate. Sachant que la goéthite est bordée de la surface (101) comme illustré Fig. 35, ¹⁰³ et que c'est l'une des faces majoritaires de la structure, les ions Mo(VI) peuvent s'être adsorbés sur la face (101) en complexe monodentate. Cette surface possédant les deux types

de sites d'adsorption, les sorptions mononucléaires et binucléaires sont toutes les deux envisageables et ne peuvent pas être discriminées.

Tableau 8 Rapport des bandes du complexe Mo(VI) adsorbé sur la goethite deutérée

Bandes	906 cm^{-1}	937 cm^{-1}
Az/Ax	2,281	0,884
Az/Ay	1,881	0,732
Ay/Ax	1,213	1,208

3. SORPTION DES IONS W(VI)

3.a. IMPACT DE LA CONCENTRATION

Les spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions polytungstate sur la goethite deutérée en fonction de la concentration en solution à pH 4,00 et 5,00 \pm 0,03, et une force ionique constante ($I = 0,01$ M imposée par NaCl 10^{-2} M) sont présentés Fig. 37. L'équilibre est atteint entre 20 et 30 min après chaque addition de tungstate de sodium en solution.

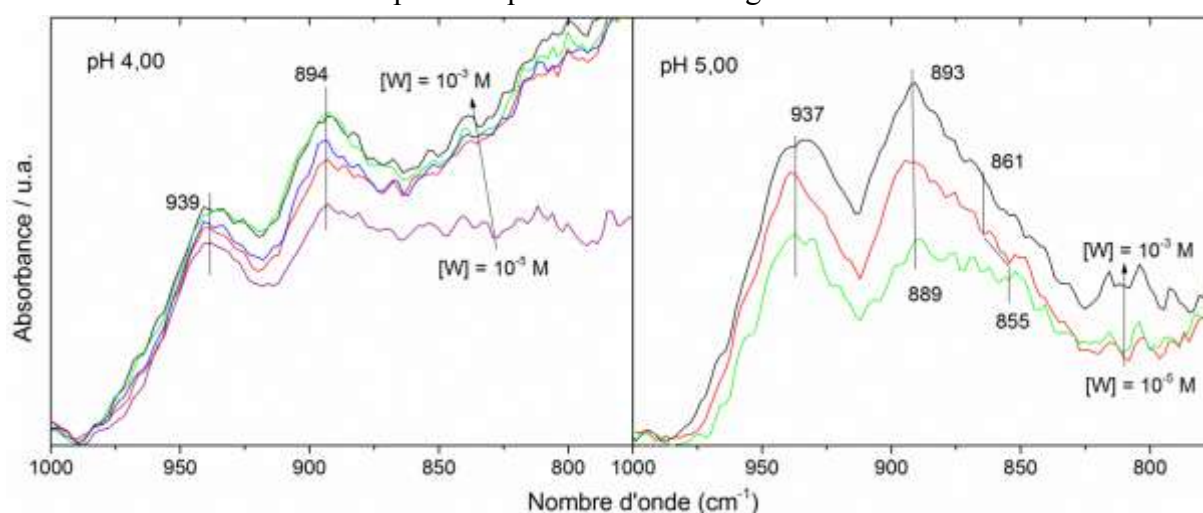


Fig. 37 Spectres ATR-FTIR de la sorption des ions W(VI) sur la goethite deutérée

Les spectres obtenus sont bruités mais l'intensité du signal et l'espacement entre les bandes sont suffisants pour pouvoir les interpréter. A pH $> 5,00$, le signal est trop faible pour être distinguer du bruit de fond. La sorption est donc trop faible pour être détectée.

Les deux expériences présentent des spectres similaires : deux bandes d'adsorption majoritaires à 938 et 893 ± 1 cm^{-1} . A pH 5,00, les spectres présentent une troisième bande entre 861 et 855 cm^{-1} , assez faible et dont l'intensité n'augmente pas lorsque la concentration en ions tungstate augmente dans la solution. Alors qu'à pH 4,00, il n'y a que les deux bandes tous au long de l'expérience. L'augmentation du signal après 10^{-5} M à pH 4,00 provient simplement d'un léger changement de la ligne de base de l'appareil et non d'un impact de la sorption. En effet, cet augmentation de la ligne de base n'est pas reproductible et intervient aléatoirement en cours d'expérience.

Tout comme lors de la sorption des ions sur la lépidocrocite, deux bandes d'adsorption sont représentatives de la sorption d'un complexe monodentate C_{3v} . Ces bandes sont très semblables à celles observées lors de la sorption des ions molybdate sur la goethite (Fig. 33) avec seulement une différence de 8 cm^{-1} pour la seconde bande à pH 4,00 et 10^{-3} M en solution. Cette faible différence peut provenir de la nature de l'ion métallique, W au lieu de Mo. Mais contrairement à la sorption des ions polymolybdate, les spectres à pH plus élevés présentent une troisième bande de sorption à des nombres d'ondes plus élevés ($855 - 861\text{ cm}^{-1}$), laquelle disparaît lorsque le pH diminue. Ce comportement a déjà été observé sur la lépidocrocite en présence de deux complexes adsorbés. A pH 5,00, il y a donc deux espèces adsorbées alors qu'à pH 4,00 il n'en reste plus qu'une seule. L'espèce adsorbée est donc présente sous deux formes à pH 5,00, comme nous l'avons vu lors de la sorption des ions polymolybdate sur la lépidocrocite (Fig. 20), une forme protonée et l'autre non protonée.

3.b. DECOMPOSITION DES SPECTRES

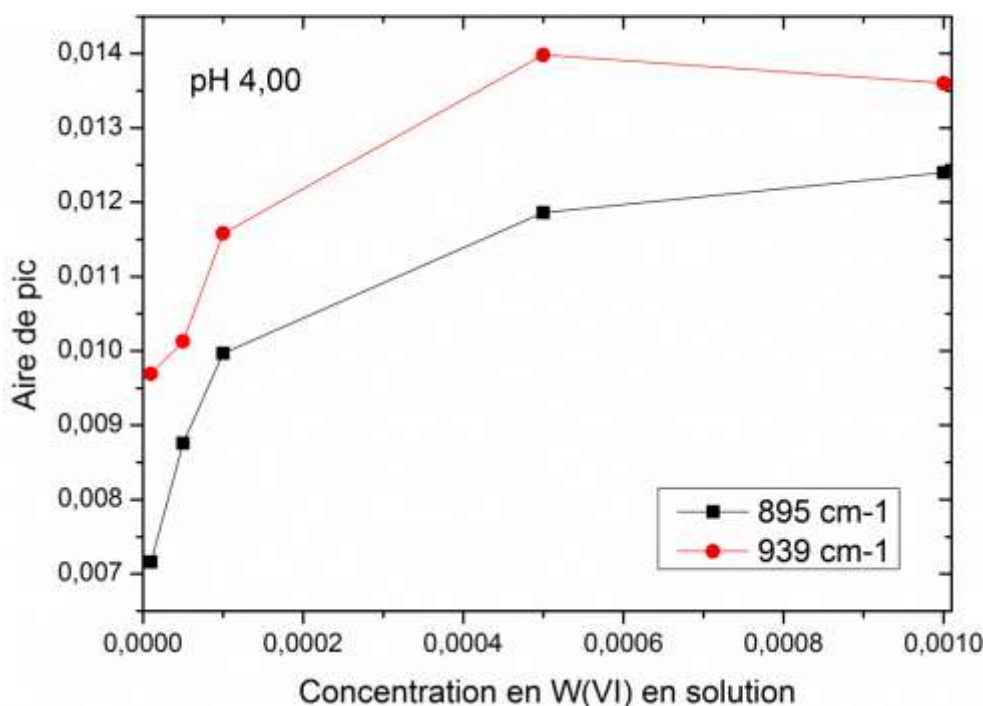


Fig. 38 Résultats de la décomposition des spectres ATR-FTIR de la sorption des ions W(VI) sur la goethite deutérée à pH 4,00

Les résultats de la décomposition des spectres de la sorption des ions polytungstate sur la goethite deutérée à pH 4,00 avec des pics gaussiens sont présentés Fig. 38, et illustré en Annexe D. Fig. 7. Les deux bandes observées augmentent jusqu'à atteindre un plateau à partir de 5.10^{-4} M d'ions tungstate en solution. La décomposition des spectres obtenus à pH 5,00 (résultats non présentés) confirme la présence de la troisième bande autour de 861 cm^{-1} et donc de la présence de deux espèces sur la surface.

Ainsi, contrairement à la sorption de ces ions sur la lépidocrocite, les ions tungstate s'adsorbent en complexe monodentate protoné et non protoné C_{3v} sur la surface de la

goethite deutérée. Les sites d'adsorption sur la surface (101) de la goethite sont plus espacés que ceux de la lèpidocrocite (010), 4,7 Å minimum contre 3,8 Å pour la lèpidocrocite. Une plus grande distance entre les complexes permet donc la protonation de ceux-ci mais pas la polymérisation.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Xu et al ⁶⁷ par modélisation à l'aide du model CD-MUSIC. Ces auteurs ont également étudié l'effet de la compétition entre les ions Mo(VI) et W(VI) sur la sorption, et en ont déduit que les ions tungstate avaient une meilleure affinité pour la surface de la goethite que les ions molybdate. Kashiwabara et al ⁷¹ ont étudié le même système par spectroscopie XAFS et en ont conclu que les ions tungstate formaient un complexe octaédrique bidentate sur la surface de la goethite. Cependant, ces auteurs n'ont jamais pris en compte la possibilité de sorption par un complexe monodentate sur la surface.

4. CONCLUSION

La spectroscopie ATR-FTIR en mode *in situ* a permis de déterminer la spéciation de surface des ions Mo(VI) et W(VI) sur la goethite deutérée. L'ajout d'un polariseur nous a permis de discriminer la surface préférentielle des ions adsorbés.

Les ions Mo(VI) s'adsorbent majoritairement en complexe monodentate C_{3v} sur la surface (101) de la goethite. Cette surface comportant des sites mononucléaires et binucléaires, les deux types d'adsorption sont possibles. La protonation du complexe n'a pas pu être mise en évidence. Les ions W(VI) s'adsorbent sous deux formes selon les conditions expérimentales : un complexe monodentate protoné C_{3v} et une espèce non protoné. Ainsi, malgré la présence de polymères en solution, seuls les ions tétraédriques s'adsorbent sur la surface.

IV L'AKAGANEITE

1. INTRODUCTION

Très peu d'études se sont intéressées à la sorption d'ions sur l'akaganéite et seul les ions phosphate et arsenate ont été étudiés. ^{47,48,72} Les auteurs ont déterminé que ces anions s'adsorbaient sur la surface de l'akaganéite mais n'ont pas pu identifier le complexe de surface ni la surface préférentielle. Une récente étude par DFT a cependant déterminé que les ions arsenate d'adsorbent préférentiellement en complexe monodentate binucléaire sur la surface (100) de l'akaganéite. ³⁹

Richmond et al, ¹⁰⁴ sont les seuls à s'être intéressés à la sorption des ions molybdate sur l'akaganéite et ont déterminé que ces ions s'adsorbaient sur la surface et qu'il n'y avait pas d'échange anionique avec les ions chlorure du tunnel. Une autre étude, menée par Carroll et Richmond, ¹⁰⁵ a démontré qu'il était par contre possible de synthétiser directement une akaganéite contenant des ions molybdate à l'intérieur du tunnel et que cette phase était beaucoup plus stable que la phase initiale. Il n'existe pour l'instant aucune donnée dans la

littérature sur la spéciation de surface de l'akaganéite lors de la sorption des ions molybdate et tungstate.

2. SORPTION DES IONS Mo(VI)

2.a. IMPACT DE LA CONCENTRATION

Les spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions polymolybdate sur l'akaganéite en fonction de la concentration d'ions en solution à pH 4,00 ($I = 0,01$ M imposée par NaCl) sont présentés Fig. 39. L'équilibre est très long à être atteint entre 10^{-5} M et $5 \cdot 10^{-5}$ M, environ 1 heure, et reste autour de 30 minutes pour les autres ajouts de molybdate de sodium en solution.

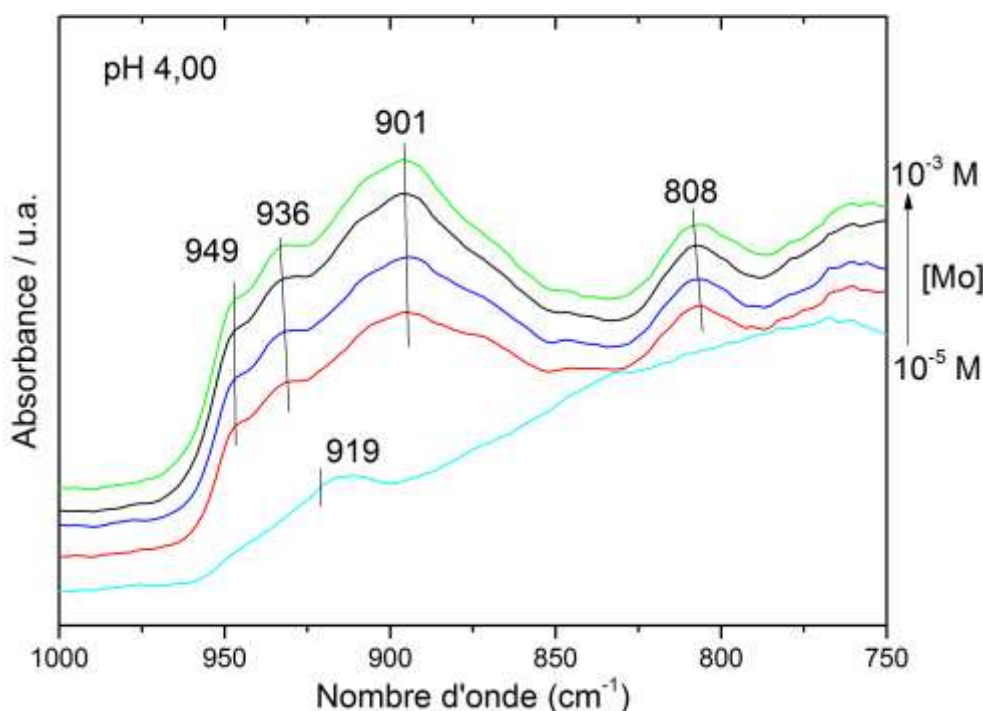


Fig. 39 Spectres ATR-FTIR de la sorption des ions Mo(VI) sur l'akaganéite à pH 4,00

Deux types de spectres ont été obtenus durant la sorption des ions Mo(VI) sur l'akaganéite. Le premier à 10^{-5} M présente une faible bande autour de 919 cm^{-1} . L'augmentation de la concentration à $5 \cdot 10^{-5}$ M change drastiquement le spectre observé (rouge), avec une large bande entre $950 - 850\text{ cm}^{-1}$ contenant plusieurs pics et une bande à 808 cm^{-1} . Augmenter encore la concentration ne change plus le spectre et il n'y a pas de décalage des bandes.

Un tel changement dans le spectre est révélateur d'une polymérisation de surface ou de la sorption directe d'un polyanion sur la surface. Le tunnel de l'akaganéite étant supposé trop petit ($5,5\text{ Å}$) pour permettre un échange anionique entre les ions chlorure et les espèces polymolybdate en solution, la sorption doit s'effectuer directement sur la surface. Afin de vérifier cette théorie, nous avons effectué la même expérience mais en remplaçant le sel de fond initial (NaCl) par un autre visible en infrarouge : NH_4ClO_4 . Les cations alcalins ne sont

pas détectables par infrarouge contrairement aux ions NH_4^+ . En effet, les polyanions étant très chargés, ils entraînent avec eux des ions compensateurs de charge lors de la sorption qui deviennent détectables. Les spectres obtenus à 10^{-5} M et 10^{-4} M sont présentés Fig. 40 et montrent plusieurs bandes dont celles caractéristiques des cations NH_4^+ à 1445 cm^{-1} et des anions ClO_4^- à 1100 cm^{-1} . Le pic des ions perchlorate est négatif puisque les ions polymolybdate ont chassé les ClO_4^- qui s'étaient mis autour de la surface pour compenser la charge de surface positive à pH 4,00. La présence de la bande de l'ammonium confirme la présence de complexes très chargés sur la surface et donc de complexes polyanioniques. Les bandes de la sorption des ions molybdate sont identiques à celles avec NaCl et ne dépendent donc pas du sel en solution (spectres non montrés).

La désorption a été tentée mais l'akaganéite n'étant pas stable à pH élevé, seule la dissolution du solide a pu être observée.

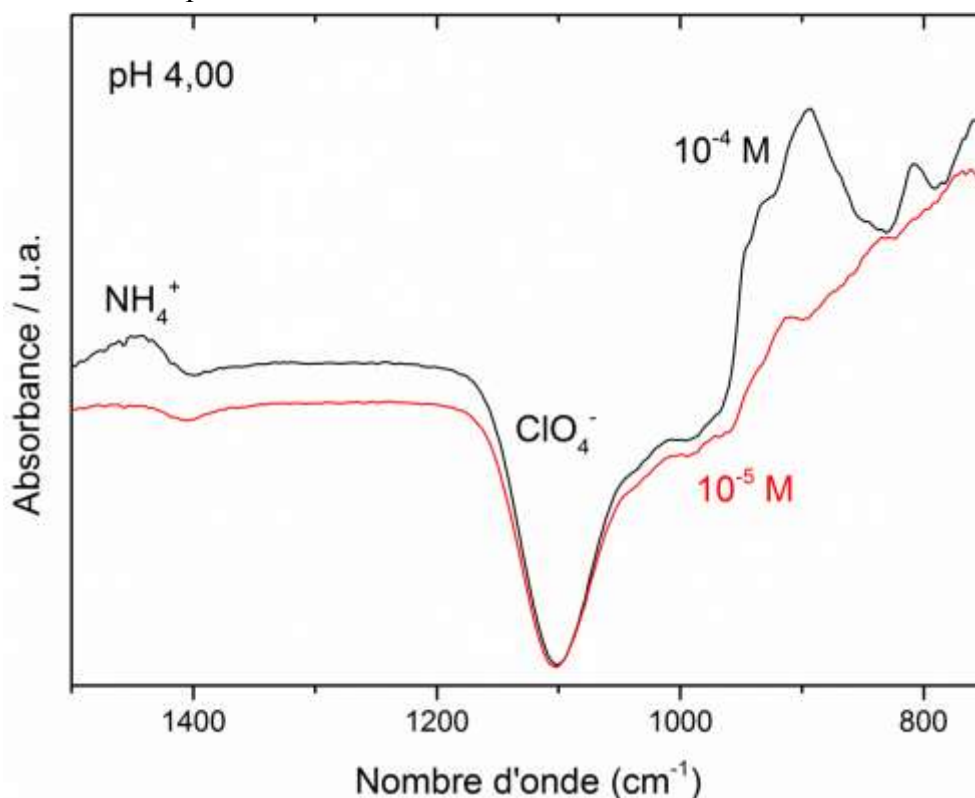


Fig. 40 Spectres ATR-FTIR de la sorption des ions Mo(VI) sur l'akaganéite avec NH_4ClO_4

2.b. DECOMPOSITION DES SPECTRES

Les spectres obtenus lors de la sorption des ions polymolybdate à pH 4,00 entre $5 \cdot 10^{-5}$ M et 10^{-3} M ont été décomposés à l'aide du minimum de pics gaussiens nécessaire pour obtenir une bonne correspondance. Les résultats sont présentés Fig. 41 et illustrés en Annexe D Fig. 8. Les spectres comportent quatre pics dont trois au sein de la large bande entre 950 et 850 cm^{-1} . Les quatre pics augmentent lorsque la concentration d'ions molybdate en solution augmente et atteignent un plateau après $5 \cdot 10^{-4}$ M. Il n'y a donc pas d'évolution des bandes après la sorption des complexes polymériques. Le complexe adsorbé est donc le même et on observe

juste une augmentation du taux de recouvrement sur la surface. S'il y avait une polymérisation directement sur la surface de l'akaganéite, les changements seraient plus lents et on aurait une évolution progressive des spectres lors de la sorption entre les différentes concentrations. Or les spectres sont identiques ce qui indique qu'il n'y a pas de changement du complexe après 5.10^{-5} M. A 10^{-5} M, il n'y a pas de polyanion en solution alors qu'à plus forte concentration les polyanions se forment et deviennent progressivement majoritaires. Il est donc fort probable qu'il y ait adsorption d'une des espèces polyanioniques de la solution ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$...) directement sur la surface de l'akaganéite et non pas une polymérisation de surface. En effet, l'akaganéite étant sous forme de bâtonnet dont les surfaces de chaque côté sont équivalentes, il est possible d'adsorber des gros complexes tels que les polyanions autour de la structure en limitant les répulsions électrostatique. De plus, les bandes observées lors de l'adsorption sont très proches de celles observées des ions polyanioniques en solution (Chapitre I : Tableau 2) notamment pour les bandes 901, 936 et 949 cm^{-1} .

La distinction entre les différentes sorptions et espèces n'est cependant pas possible. En effet, il n'y a que trop peu d'études sur la sorption des espèces polyanionique pour en comprendre l'impact sur le spectre vibrationnel et la distinction de la sorption en monodentate ou bidentate d'un complexe octaédrique dépend fortement de la nature du complexe.

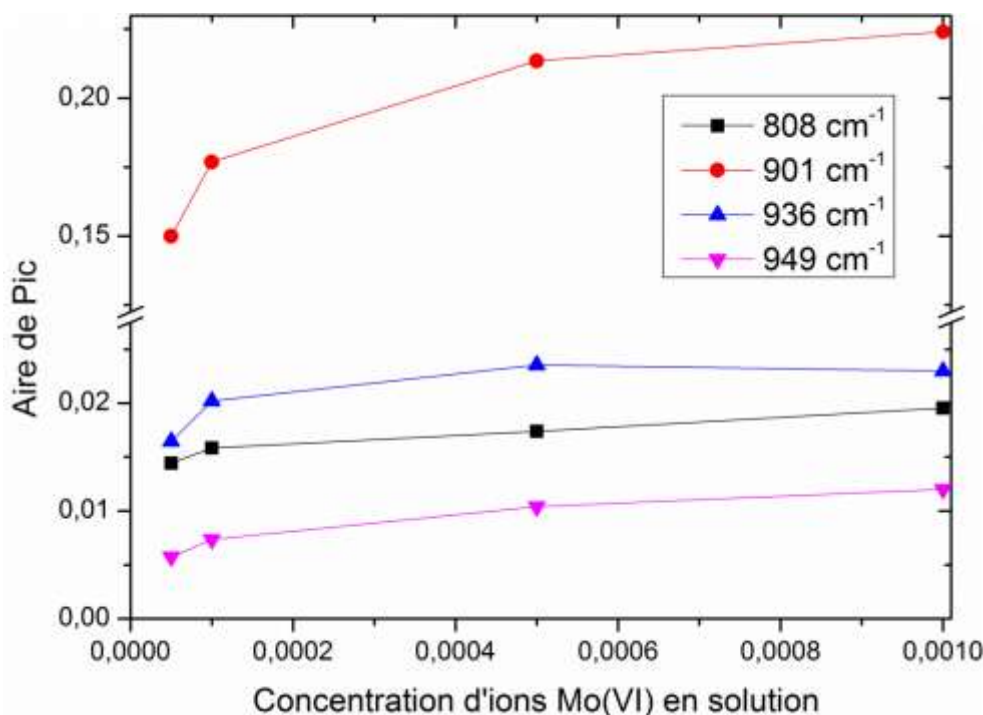


Fig. 41 Résultats de la décomposition des spectres lors de la sorption des ions Mo(VI) sur l'akaganéite à pH 4,00

3. SORPTION DES IONS W(VI)

3.a. IMPACT DE LA CONCENTRATION

Les spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions polytungstate sur l'akaganéite en fonction de la concentration d'ions en solution à pH 4,00 ($I = 0,01$ M imposée par NaCl) sont présentés Fig. 42. L'équilibre est atteint entre 15 et 20 min après chaque ajout de tungstate de sodium en solution.

Les spectres obtenus présentent deux bandes d'absorption, l'une à 946 cm^{-1} et l'autre très faible à 898 cm^{-1} . Contrairement à la sorption des ions Mo(VI), les spectres ne changent pas lorsque la concentration augmente. Deux bandes de sorption peuvent être caractéristiques de la sorption d'un complexe monodentate C_{3v} (voir Chapitre I). Les positions des bandes sont similaires à celles observées lors de la sorption des ions sur la lépidocrocite et la goethite.

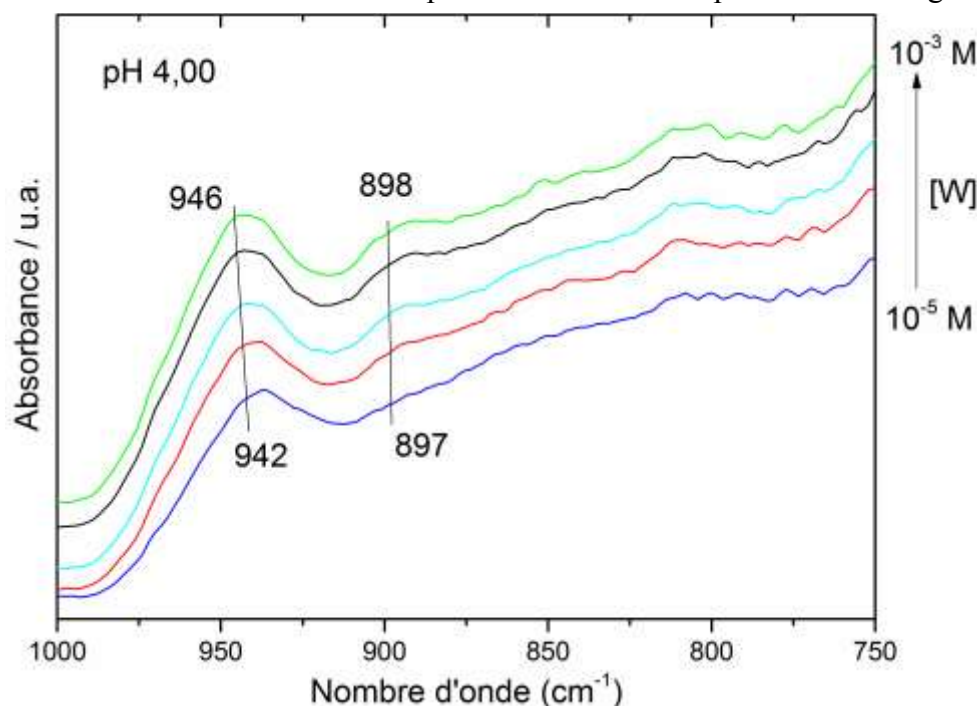


Fig. 42 Spectres ATR-FTIR de la sorption des ions W(VI) sur l'akaganéite à pH 4,00

3.b. DECOMPOSITION DES SPECTRES

Les spectres ont été décomposés à l'aide de deux pics gaussiens. Les résultats sont présentés Fig. 43 et illustrés en Annexe D Fig. 9. L'aire de pic des deux bandes augmente conjointement jusqu'à atteindre un plateau après $5 \cdot 10^{-4}$ M en solution. Les spectres ne changent pas lorsque la concentration est augmentée, il n'y a pas de nouveau pic qui apparaît ni de changement significatif du positionnement des pics. Il n'y a donc qu'une seule espèce adsorbée sur la surface de la lépidocrocite. Comme nous l'avons vu sur les précédents hydroxydes, un spectre présentant deux bandes de sorption est caractéristique de la sorption en monodentate C_{3v} . La protonation du complexe ne peut pas être déterminé à l'aide des

spectres. L'akaganéite étant un tunnel, sa structure n'est pas orientée, il n'est donc pas non plus possible de déterminer la surface préférentielle de l'adsorption de surface.

Il est intéressant de noter que la sorption sur l'akaganéite est complètement différente selon les ions en solution. Avec les ions Mo(VI), il y a sorption d'un polyanion sur la surface tandis qu'avec les ions W(VI) c'est le monomère qui s'adsorbe. La différence provient donc de la nature des ions en solution et non de l'oxyde. Les polymolybdates sont beaucoup plus « souples » que les polytungstates, c'est-à-dire que leurs liaisons peuvent s'allonger en maintenant la stabilité du complexe alors que celles des polytungstates sont assez rigides.¹⁰⁰ La sorption des polymolybdates est donc possible alors que les polytungstates sont instables sur la surface.

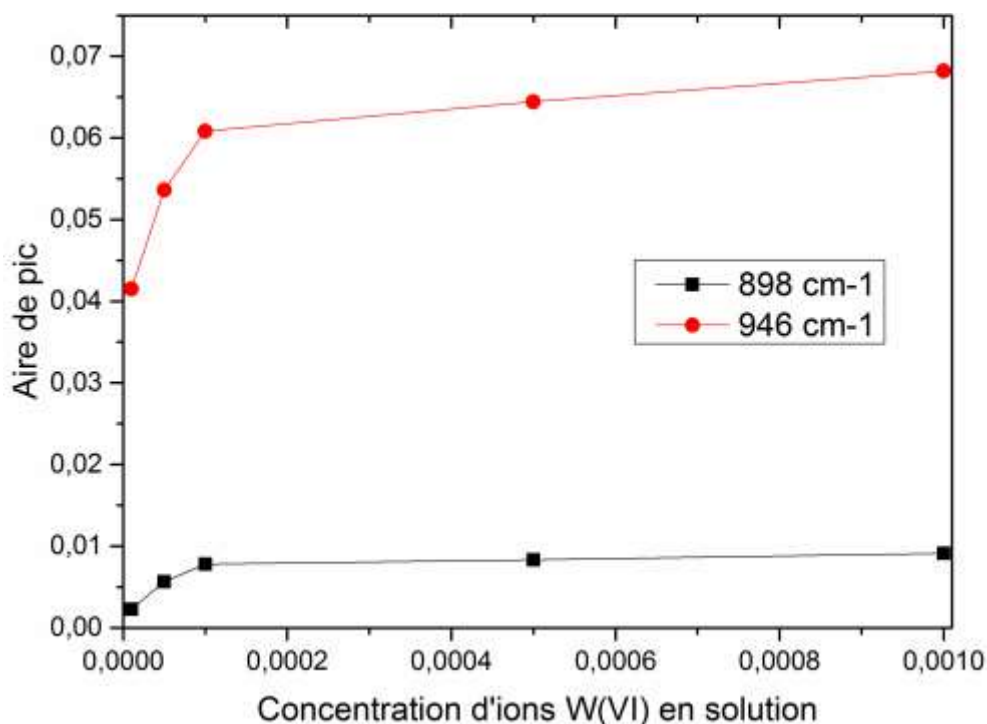


Fig. 43 Résultats de la décomposition des spectres de la sorption des ions W(VI) sur l'akaganéite

4. CONCLUSION

La spectroscopie ATR-FTIR en mode *in situ* a permis de déterminer la spéciation de surface des ions Mo(VI) et W(VI) sur l'akaganéite.

Contrairement aux autres oxydes, nous avons observé une différence de comportement entre les ions molybdate et tungstate lors de la sorption. Il y a adsorption d'un polymolybdate directement sur la surface de l'akaganéite alors que seul le monomère des ions W(VI) s'adsorbe en complexe monodentate C_{3v} . La surface de sorption ou l'état de protonation des complexes n'a pas pu être déterminé.

V L'HEMATITE

1. INTRODUCTION

L'hématite est l'un des oxydes de fer les plus utilisés pour les études de sorption d'ions avec la goethite. Un grand nombre d'ions ont ainsi été étudié sur l'hématite tels que les ions arsenate, phosphate, sulfate ...

Très peu d'études se sont intéressés à la sorption des ions molybdate sur l'hématite.^{87,106,107} Les auteurs ont étudié l'impact du pH, de la force ionique et de la cinétique lors de la sorption. Ils en ont conclu que l'adsorption était très rapide et la plus efficace à pH acide. Comme un changement de la force ionique n'impacte pas l'adsorption, ils en ont conclu que les ions molybdate s'adsorbent en sphère interne sur l'hématite. Seul Kashiwabara et al^{70,71} ont tenté d'identifier la spéciation de surface des ions molybdate et tungstate sur l'hématite à l'aide de la spectrométrie d'absorption des rayons X (XAFS). Cette étude est par ailleurs la seule de la littérature sur la sorption du tungstène sur l'hématite.

Notre travail a donc pour but d'identifier la spéciation de surface du complexe sorbé sur l'hématite pour les ions Mo(VI) et W(VI) à l'aide de la spectroscopie infrarouge *in situ*.

2. SORPTION DES IONS Mo(VI)

2.a. IMPACT DU pH ET DE LA CONCENTRATION

Les spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions polymolybdate sur l'hématite en fonction de la concentration et du pH avec une force ionique constante imposée par NaCl ($I = 0,01$ M) sont présentés Fig. 44 et Fig. 45 respectivement. Les expériences en fonction du pH ont été effectuées à trois concentrations différentes fixes : 10^{-5} , 10^{-4} et 10^{-3} M de pH 8,88 – 7,62 à 3,00 environ. Les expériences en fonction de la concentration d'ion molybdate en solution ont été menées à quatre pH différents : 6,00, 5,00, 4,00 et $3,00 \pm 0,05$ avec une augmentation de la concentration en ions constante en partant de 10^{-5} M jusqu'à 10^{-3} M. L'équilibre est atteint entre 10 et 30 min après chaque addition de molybdate de sodium en solution ou après chaque changement de pH après un ajout de HCl.

Les spectres obtenus présentent une forte évolution lorsque le pH diminue à concentration fixe (Fig. 44). A pH élevé, $pH > 7,5$, les spectres présentent deux bandes majoritaires vers 850 et 910 cm^{-1} . Lorsque le pH diminue, il y a décalage des bandes, une augmentation de leur intensité et l'apparition d'une nouvelle bande autour de 950 cm^{-1} . Baisser encore le pH entraîne l'apparition d'un pic fin et intense à 970 cm^{-1} environ et une très faible bande à 790 cm^{-1} . Le même impact sur les spectres est observé à pH fixe lorsque la concentration d'ions en solution augmente (Fig. 45). Les spectres obtenus sont très complexes et présentent plusieurs bandes traduisant une formation de sphère interne et pouvant être caractéristique d'une polymérisation et donc de la sorption d'un complexe octaédrique.

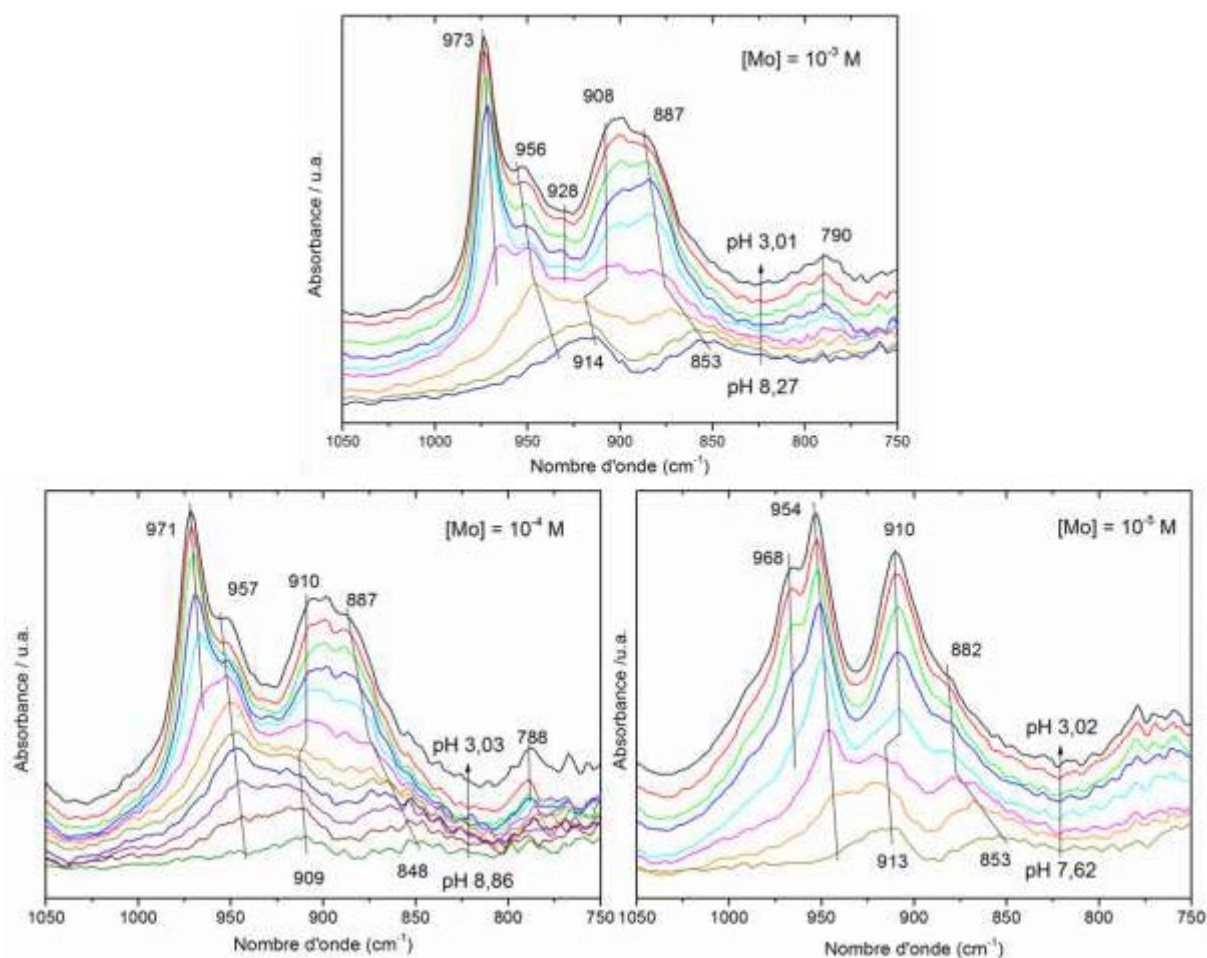


Fig. 44 Spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions Mo(VI) sur l'hématite pour différentes concentration d'ions en solution (10^{-5} M, 10^{-4} M et 10^{-3} M)

De nombreux auteurs ont observé l'apparition d'une bande entre $780 - 790 \text{ cm}^{-1}$ sur différents oxydes (voir Tableau 3 du Chapitre I), et l'ont attribué à la vibration O-Mo-O asymétrique d'un complexe adsorbé sur une surface. Cette bande est généralement observée dans les solutions acides et pour les complexes octaédriques. Les auteurs ont également vu l'augmentation des nombres d'onde avec l'adsorption et notamment lorsque le pH diminue ou que le taux de recouvrement augmente. Généralement, si le taux de recouvrement maximal est dépassé, il peut y avoir formation d'une couche d'oxyde de molybdène (MoO_3) directement sur la surface. Ce phénomène est clairement observable en infrarouge avec l'apparition de bande à 820 cm^{-1} et $996\text{-}990 \text{ cm}^{-1}$ intense caractéristique de cet oxyde.¹⁰⁸ Durant nos expériences, nous n'avons pas observé l'apparition de ces bandes. La formation de cet oxyde est donc à exclure.

Il est intéressant de noter que seul l'un des résultats de la littérature présente un spectre Raman similaire aux spectres infrarouge que nous avons enregistrés à pH acide : lors de la sorption des ions molybdate sur la silice (SiO_2) à pH 3,64 par Kim et al.⁹³ Les auteurs ont simplement attribué ce spectre à la sorption de l'ion majoritaire en solution soit l'ion $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

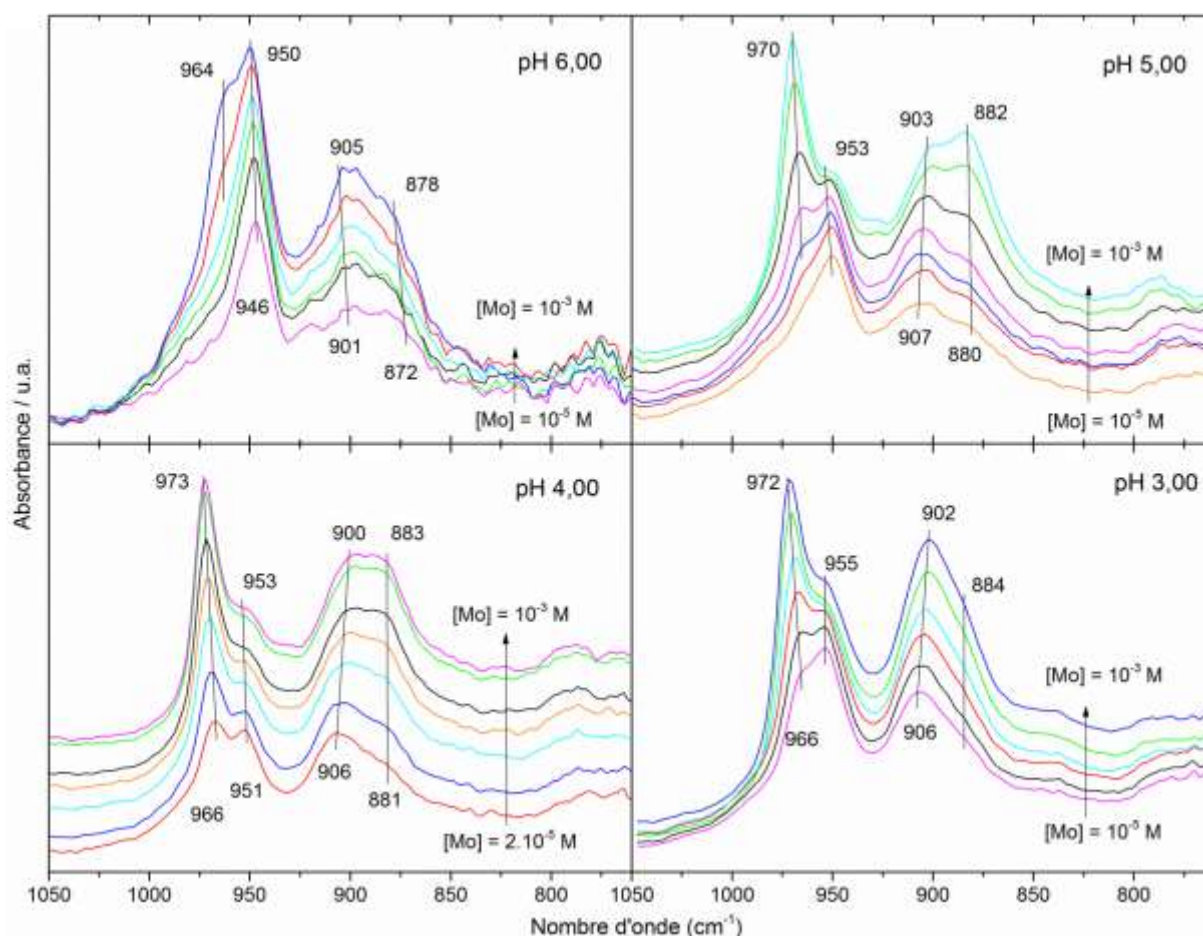


Fig. 45 Spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions Mo(VI) sur l'hématite pour différents pH (pH 6,00, 5,00, 4,00 et 3,00 \pm 0,05)

La désorption a été étudiée en augmentant le pH de la solution après la sorption. Les spectres obtenus lors de la sorption des ions polymolybdate en solution à 10^{-3} M à pH 3,01 puis lors de la désorption à pH > 9 après 20 min sont présentés Fig. 46. En augmentant le pH, on retourne progressivement à l'état d'origine de la sorption. La disparition totale du complexe adsorbé n'a cependant pas pu être observée. Ainsi la sorption observée à bas pH est un phénomène réversible.

L'impact de la force ionique a également été testé à pH 5,00 et une concentration en molybdate de sodium de 10^{-5} M entre 0,01 et 0,2 M de force ionique en ajoutant progressivement du NaCl en solution. Les spectres obtenus sont les mêmes que ceux observés lors de la sorption à force ionique fixe et sont parfaitement superposables (spectres non montrés). Il n'y a donc aucun impact de la force ionique sur la formation du complexe adsorbé. La sorption se fait donc bien par sphère interne, c'est-à-dire une formation de liaison covalente.

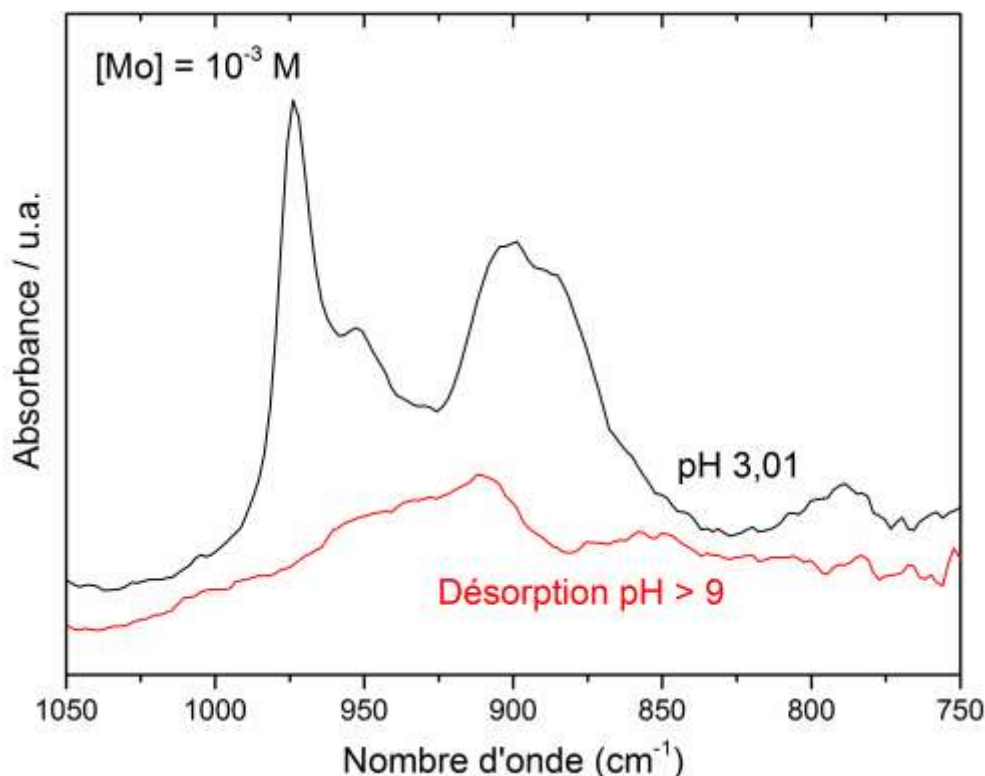


Fig. 46 Désorption des ions Mo(VI) sorbés sur l'hématite à 10^{-3} M

2.b. DECOMPOSITION DES SPECTRES

Les spectres des ions molybdate adsorbés sur l'hématite en fonction du pH ont été décomposés avec le minimum de pics gaussiens nécessaires et les résultats sont illustrés en Annexe D Fig. 10. L'évolution des aires et de l'emplacement des pics en fonction du pH est représentée Fig. 47 pour les concentrations 10^{-4} et 10^{-3} M en ions molybdate en solution.

Les spectres présentent quatre pics majoritaires (875 , 911 , 950 et 972 cm^{-1}) dont l'intensité augmente et qui se décalent vers les plus hauts nombres d'ondes lorsque le pH diminue. Le décalage des bandes est assez important et notamment pour la bande à 875 cm^{-1} (noir) avec un écart entre solution basique et acide supérieur à 30 cm^{-1} . Le pic à 790 cm^{-1} (vert) n'apparaît qu'en dessous de pH 5,00 et reste très faible tandis que celui à 972 cm^{-1} (rose) augmente fortement d'intensité pour se stabiliser à pH acide. A 10^{-3} M, l'ajout d'une bande à 928 cm^{-1} a permis d'améliorer grandement la qualité de la décomposition, ce qui n'a pas été le cas dans les autres conditions. Cependant ce pic reste très faible et ne participe que pour moins de 4 % de la totalité du spectre.

L'apparition de nouveaux pics et le décalage important des bandes sont caractéristiques d'un changement de structure et d'environnement du complexe adsorbé. Un aussi grand nombre de bandes et surtout la présence du pic à 972 cm^{-1} , intense et fin, est révélateur d'une polymérisation de surface 3D. En effet, contrairement à la sorption des ions polymolybdate sur l'akaganéite, les spectres évoluent progressivement sur toute la gamme de pH et de concentration, et ne sont stabilisés que vers pH 3,00. S'il y avait adsorption d'un ion polymolybdate de la solution directement sur la surface de l'hématite, il y aurait très

rapidement un changement et une stabilisation de la position des bandes. De plus, cette adsorption est réversible vers l'état de sorption initiale avec la même progression que lors de la sorption.

La polymérisation des ions molybdate, et surtout l'augmentation de la coordinance du complexe, est favorisée par une solution acide et une concentration élevée. De plus, la surface (0001) de l'hématite, surface basale majoritaire, est une surface plane possédant principalement des sites binucléaires, avec des distances de sites d'adsorption entre 3,0 et 2,7 Å parfaitement compatible avec la structure octaédrique des polyanions (distance O-O entre 2,6 et 3,0 Å), permettant aisément une polymérisation de surface et même une épitaxie. Ainsi, nous avons observé pour la première fois un phénomène de polymérisation directement sur la surface de l'hématite, c'est-à-dire la formation de complexe polyanionique de structure octaédrique directement sur la surface.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Kashiwabara et al ⁷⁰ obtenus par XAFS, qui en ont conclu que les ions Mo(VI) se sorbaient majoritairement (86%) en structure octaédrique bidentate sur la surface de l'hématite.

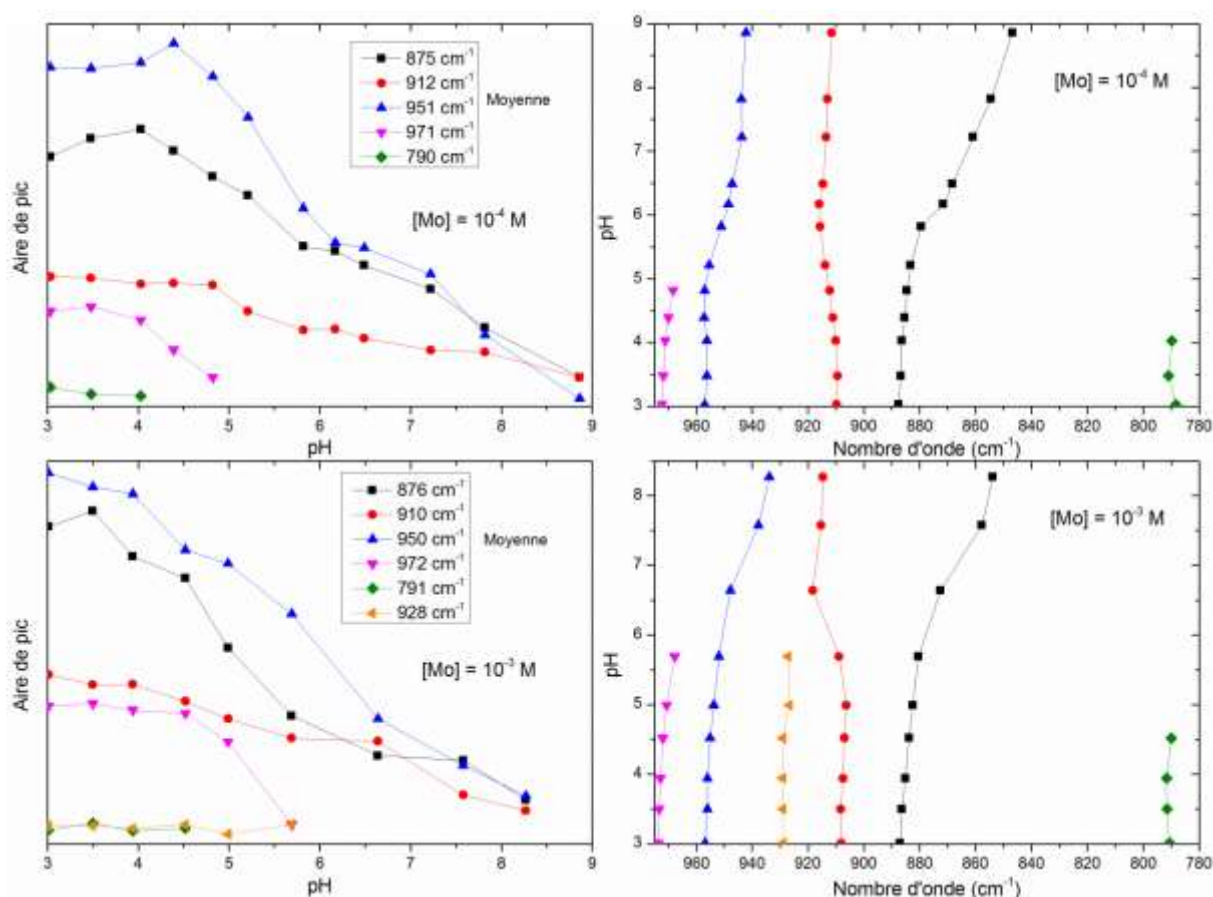


Fig. 47 Résultats de la décomposition des spectres de la sorption des ions Mo(VI) sur l'hématite à 10^{-3} M et 10^{-4} M

3. SORPTION DES IONS W(VI)

3.a. IMPACT DU pH ET DE LA CONCENTRATION

Les spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions polytungstate sur l'hématite en fonction du pH et de la concentration avec une force ionique constante imposée par NaCl ($I = 0,01$ M) sont présentés Fig. 48.

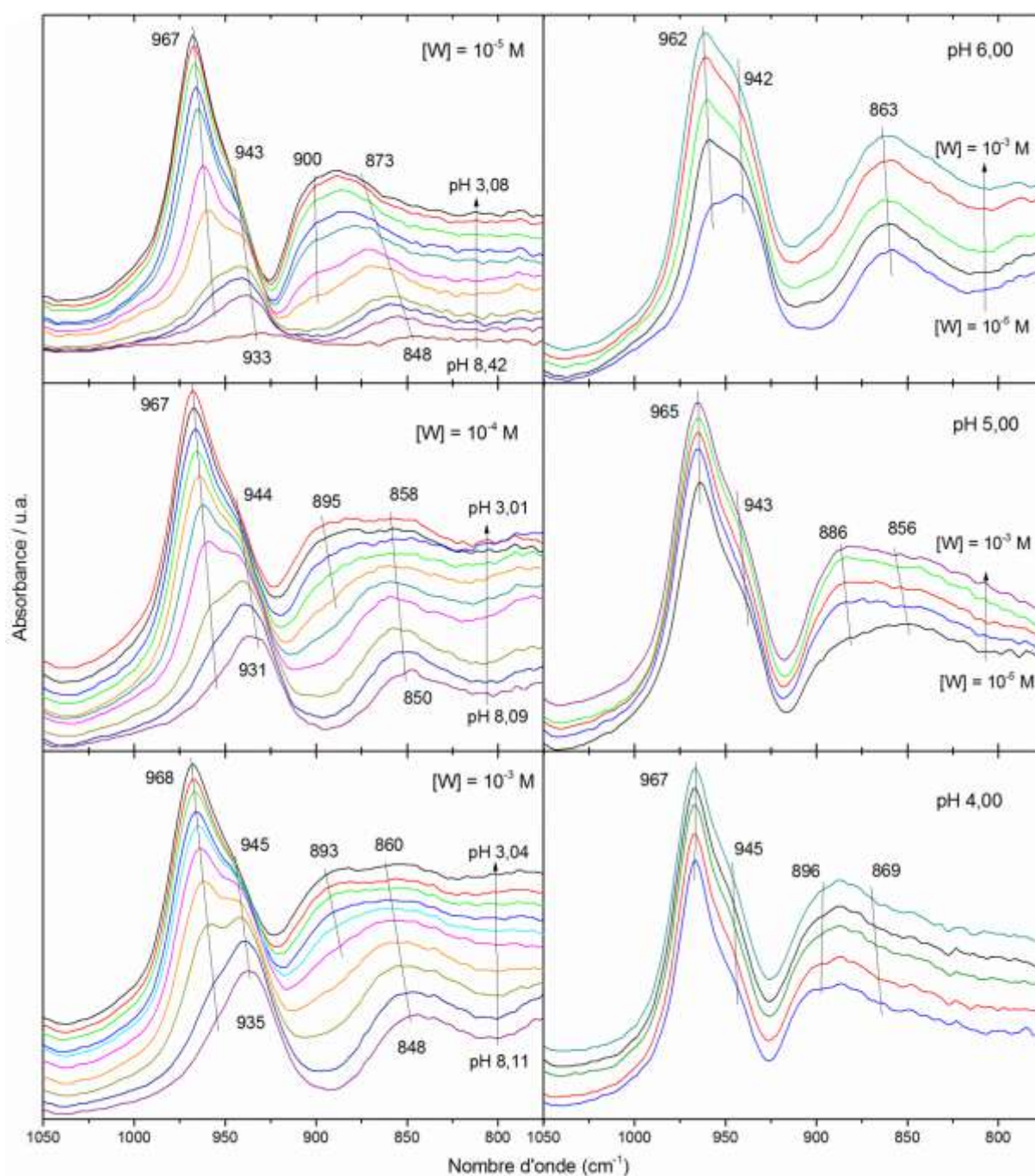


Fig. 48 Spectres ATR-FTIR *in situ* de la sorption des ions W(VI) sur l'hématite pour différentes concentrations (10^{-5} M, 10^{-4} M et 10^{-3} M) à gauche et différents pH (6,00, 5,00 et $4,00 \pm 0,05$) à droite

Les expériences ont été effectuées à trois concentrations différentes en diminuant le pH (10^{-5} , 10^{-4} et 10^{-3} M) et à trois pH différents en augmentant la concentration progressivement (pH 6,00, 5,00 et 4,00 \pm 0,05). L'équilibre est atteint entre 10 et 40 min après chaque addition de tungstate de sodium en solution ou après chaque changement de pH après un ajout de HCl.

Les spectres obtenus sont assez similaires à ceux observés lors de la sorption des ions polymolybdate sur l'hématite (Fig. 44 et Fig. 45) mais avec des pics moins bien définis. A pH élevé, pH > 8, les spectres présentent deux bandes majoritaires vers 850 et 930 cm^{-1} . Lorsque le pH diminue, il y a un décalage et une augmentation de l'intensité de ces bandes ainsi que l'apparition de nouvelles bandes à 900 et 967 cm^{-1} . L'évolution des spectres est similaire lorsque le pH est diminué ou lorsque la concentration augmente. Ainsi, la formation des complexes de surfaces dépend de ces deux paramètres. Les spectres étant semblables à ceux obtenus lors de la sorption des ions polymolybdate, on s'attend à avoir le même genre de complexe adsorbés sur la surface, et donc une polymérisation de surface avec des complexes octaédriques. Kashiwabara et al ⁷¹ ont effectivement observé des complexes octaédriques bidentate adsorbés sur la surface de l'hématite.

La désorption a été étudiée en augmentant le pH de la solution après la sorption. Les spectres ont été obtenus avec une concentration de 10^{-3} M à pH 4,00 lors de la sorption puis avec une augmentation du pH > 10 après 40 min et sont présentés Fig. 49. En augmentant le pH on retourne progressivement à l'état de sorption initiale mais la désorption est beaucoup plus lente que lors de la sorption des ions polymolybdate. Ainsi la complexation à bas pH est un phénomène réversible.

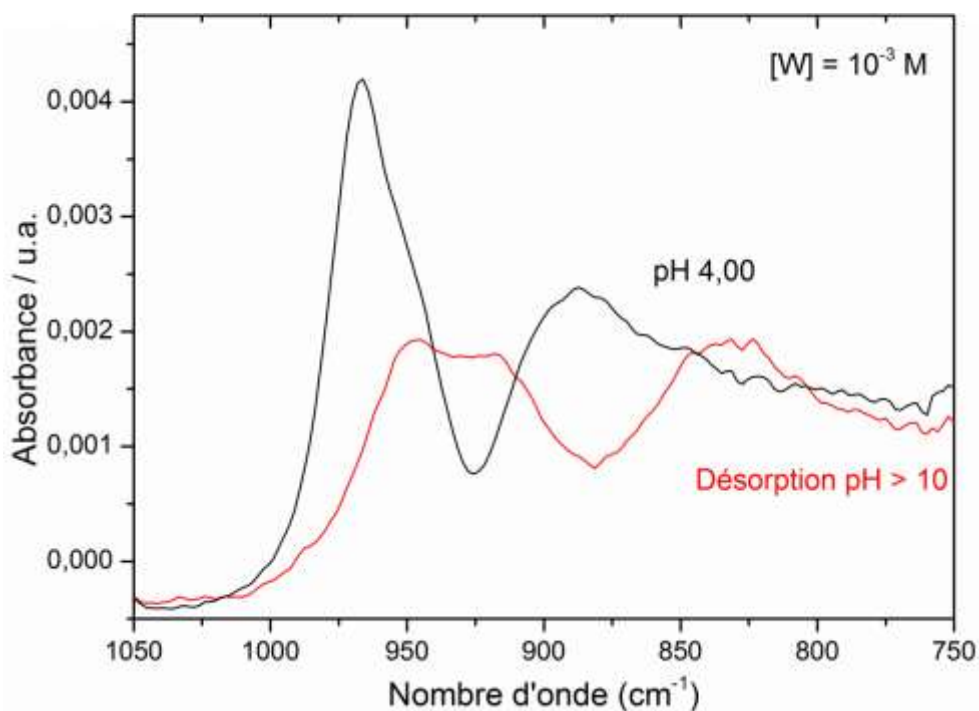


Fig. 49 Désorption des ions W(VI) sorbés sur l'hématite à 10^{-3} M

3.b. DECOMPOSITION DES SPECTRES

Les spectres des ions tungstate adsorbés sur l'hématite en fonction du pH ont été décomposés avec le minimum de pics gaussien nécessaires pour obtenir une bonne corrélation. L'évolution des aires de pics et de leurs positionnements en fonction du pH est représentée Fig. 50 pour les concentrations 10^{-4} M et 10^{-3} M en ions tungstate en solution.

Les spectres présentent quatre pics majoritaires qui évoluent en fonction du pH. Les deux bandes à 858 et 938 cm^{-1} (noir et bleu) n'augmentent pas à 10^{-4} M et ont même tendance à diminuer à plus forte concentration tandis que les deux autres, 892 et 961 cm^{-1} (rouge et rose), augmentent fortement lorsque le pH diminue. Contrairement à la sorption des ions molybdate (Fig. 47), c'est le dernier pic (961 cm^{-1}) qui a la plus forte intensité et aucune bande à plus faible nombre d'onde n'a été détectée. Néanmoins, on retrouve le même positionnement des bandes principales qu'avec les ions molybdate, indiquant que les polymères adsorbés ont une partie de leurs structures semblables, mais avec une évolution différente. Ce changement peut provenir de la nature de la polymérisation, des sites d'adsorptions, de l'orientation du polymère par rapport à la surface ou d'un mécanisme d'adsorption et/ou de polymérisation différent.

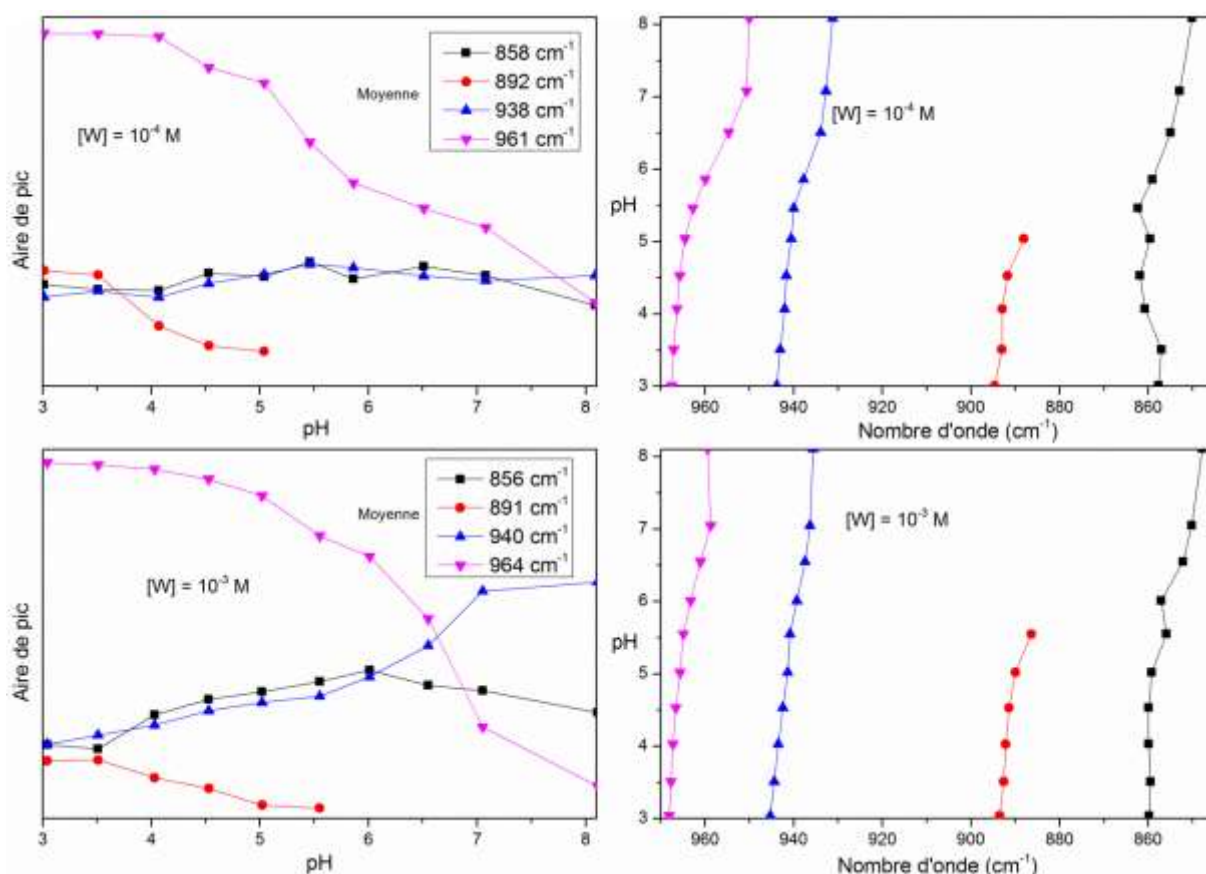


Fig. 50 Résultats de la décomposition des spectres de sorption des ions W(VI) sur l'hématite à 10^{-3} M et 10^{-4} M

4. CONCLUSION

La spectroscopie infrarouge *in situ* a permis de déterminer la spéciation de surface des ions Mo(VI) et W(VI) sur l'hématite. Ainsi, pour les deux types d'ions, nous avons observé une polymérisation de surface des ions directement sur la surface de l'oxyde.

La détermination du type d'adsorption (monodentate, bidentate etc) n'est cependant pas possible, les spectres étant trop compliqués et les données de la littérature inexistantes. Pour résoudre ce problème, une étude DFT sur la surface (001) de l'hématite lors de la sorption des ions Mo(VI) a été effectuée. Cette partie sera détaillée ultérieurement dans le Chapitre IV.

VI CONCLUSION

L'ATR-FTIR en mode *in situ* a été utilisée pour étudier la sorption des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate sur les (hydr)oxydes de fer. L'utilisation d'un polariseur a également permis de déterminer l'orientation des complexes et la face préférentielle d'adsorption sur les substrats orientés. L'attribution générale des bandes obtenues est résumée Tableau 9.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption peut être complètement différente selon les oxydes utilisés et ne dépend pas de la spéciation des ions en solution démontrant ainsi l'influence de la surface. C'est donc la structure de la surface qui détermine quel complexe de sphère interne peut se former, en limitant les possibilités par des distances de sites trop importantes pour permettre la polymérisation, ou par une gêne stérique.

Sur la lépidocrocite et la goethite, un complexe monodentate C_{3v} est observé avec une structure binucléaire pour la lépidocrocite. Les complexes peuvent se protoner selon les conditions expérimentales, sauf dans le cas des ions tungstène sur la lépidocrocite.

L'akaganéite présente un comportement différent selon les ions en solution. Les ions polymolybdate s'adsorbent directement sur la surface dès que la polymérisation en solution a lieu, tandis que les ions tungstate n'étant pas stables sur la surface préfèrent s'adsorber en complexe monodentate C_{3v} . Pour la première fois, une polymérisation de surface a été observée en direct sur la surface de l'hématite pour les deux espèces ions en solution.

Tableau 9 Attribution générale des bandes obtenus lors de la sorption des ions sur les (hydr)oxydes de fer

Echantillons	Nombre d'onde (cm^{-1}) [*]	Attribution
Lépidocrocite - Mo	933 m, 890 s, 843 m	C_{3v}
Goethite - Mo	937 s, 906 sh	C_{3v}
Akaganéite - Mo	949 sh, 936 m, 901 s, 808 m	O_h
Hématite - Mo	972 vs, 950 m, 928 vw, 910 m, 876 s, 791 vw	O_h
Lépidocrocite - W	942 s, 874 m	C_{3v}
Goethite - W	939 w, 895 w	C_{3v}
Akaganéite - W	946 s, 898 w	C_{3v}
Hématite - W	964 vs, 940 sh, 891 sh, 856 m	O_h

^{*} Intensités: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder

Une partie de cette étude a fait l'objet d'une publication :

A. Davantès, G. Lefèvre, *In situ characterization of (poly)molybdate and (poly)tungstate ions sorbed onto iron (hydr)oxides by ATR-FTIR spectroscopy*, Eur. Phys. J. Special Topics (2015), **224**, 1977-1983

VII RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; John Wiley & Sons, 2006.
- (2) Mahmoudi, M.; Simchi, A.; Imani, M. Recent Advances in Surface Engineering of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *JICS* **2010**, 7 (2), S1–S27.
- (3) Wang, G.; Liu, T.; Luo, Y.; Zhao, Y.; Ren, Z.; Bai, J.; Wang, H. Preparation of Fe₂O₃/graphene Composite and Its Electrochemical Performance as an Anode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Alloy. Compd.* **2011**, 509 (24), L216–L220.
- (4) Singh, J.; Srivastava, M.; Dutta, J.; Dutta, P. K. Preparation and Properties of Hybrid Monodispersed Magnetic α -Fe₂O₃ Based Chitosan Nanocomposite Film for Industrial and Biomedical Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2011**, 48 (1), 170–176.
- (5) Hassan, M. F.; Guo, Z.; Chen, Z.; Liu, H. α -Fe₂O₃ as an Anode Material with Capacity Rise and High Rate Capability for Lithium-Ion Batteries. *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46 (6), 858–864.
- (6) Gupta, A. K.; Gupta, M. Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Biomaterials* **2005**, 26 (18), 3995–4021.
- (7) Schloegl, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2015**, 54 (11), 3465–3520.
- (8) Duchateau, A. Réduction Par électrolyse de Nanoparticules D'oxydes de Fer En Milieu Alcalin à 110°C, Paris 6, 2013.
- (9) Schwertmann, U.; Cornell, R. M. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 2nd ed.; VCH, 2000.
- (10) Lewis, D. G.; Farmer, V. C. Infrared Absorption of Surface Hydroxyl Groups and Lattice Vibrations in Lepidocrocite (γ -FeOOH) and Boehmite (γ -AlOOH). *Clay Miner.* **1986**, 21 (1), 93–100.
- (11) Weckler, B.; Lutz, H. D. Lattice Vibration Spectra. Part XCV. Infrared Spectroscopic Studies on the Iron Oxide Hydroxides Goethite (α), Akaganéite (β), Lepidocrocite (γ), and Feroxyhite (δ). *Eur. J. Sol. State Inor.* **1998**, 35 (8–9), 531–544.
- (12) Oh, S. J.; Cook, D. C.; Townsend, H. E. Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel. *Hyperfine Interact.* **1998**, 112 (1-4), 59–65.
- (13) de Faria, D. L. A.; Venâncio Silva, S.; de Oliveira, M. T. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, 28 (11), 873–878.
- (14) Hanesch, M. Raman Spectroscopy of Iron Oxides and (oxy)hydroxides at Low Laser Power and Possible Applications in Environmental Magnetic Studies. *Geophys. J. Int.* **2009**, 177 (3), 941–948.
- (15) Cole, K. E.; Paik, Y.; Reeder, R. J.; Schoonen, M.; Grey, C. P. 2H MAS NMR Studies of Deuterated Goethite (α -FeOOD). *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108 (22), 6938–6940.
- (16) Cambier, P. Infrared Study of Goethites of Varying Crystallinity and Particle Size; I, Interpretation of OH and Lattice Vibration Frequencies. *Clay Minerals* **1986**, 21 (2), 191–200.
- (17) Murad, E.; Bishop, J. L. The Infrared Spectrum of Synthetic Akaganeite, Beta-FeOOH. *Am. Miner.* **2000**, 85 (5-6), 716–721.
- (18) Song, X.; Boily, J.-F. Variable Hydrogen Bond Strength in Akaganéite. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (3), 2303–2312.
- (19) Laura Sigg; Werner Stumm; Philippe Behra. *Chimie Des Milieux Aquatiques*, 4th ed.; Dunod: Paris, 2006.

- (20) Machmudah, S.; Zulhijah, R.; Wahyudiono; Setyawan, H.; Kanda, H.; Goto, M. Magnetite Thin Film on Mild Steel Formed by Hydrothermal Electrolysis for Corrosion Prevention. *Chem. Eng. J.* **2015**, *268*, 76–85.
- (21) Ramezanzadeh, B.; Arman, S. Y.; Mehdipour, M. Anticorrosion Properties of an Epoxy Zinc-Rich Composite Coating Reinforced with Zinc, Aluminum, and Iron Oxide Pigments. *J. Coat. Technol. Res.* **2014**, *11* (5), 727–737.
- (22) Brookes, C.; Wells, P. P.; Cibir, G.; Dimitratos, N.; Jones, W.; Morgan, D. J.; Bowker, M. Molybdenum Oxide on Fe₂O₃ Core–Shell Catalysts: Probing the Nature of the Structural Motifs Responsible for Methanol Oxidation Catalysis. *ACS Catal.* **2014**, *4* (1), 243–250.
- (23) Soares, A. P. V.; Farinha Portela, M.; Kiennemann, A.; Hilaire, L.; Millet, J. M. M. Iron Molybdate Catalysts for Methanol to Formaldehyde Oxidation: Effects of Mo Excess on Catalytic Behaviour. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *206* (2), 221–229.
- (24) Adegoke, H. I.; Adekola, F. A.; Fatoki, O. S.; Ximba, B. J. Sorptive Interaction of Oxyanions with Iron Oxides: A Review. *Pol. J. Environ. Stud.* **2013**, *22* (1), 7–24.
- (25) Liu, H.; Chen, T.; Frost, R. L. An Overview of the Role of Goethite Surfaces in the Environment. *Chemosphere* **2014**, *103*, 1–11.
- (26) Fendorf, S.; Eick, M. J.; Grossl, P.; Sparks, D. L. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (2), 315–320.
- (27) Manceau, A. The Mechanism of Anion Adsorption on Iron Oxides: Evidence for the Bonding of Arsenate Tetrahedra on Free Fe(O, OH)₆ Edges. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1995**, *59* (17), 3647–3653.
- (28) Manning, B. A.; Fendorf, S. E.; Goldberg, S. Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (16), 2383–2388.
- (29) Wang, Y.; Xu, J.; Zhao, Y.; Zhang, L.; Xiao, M.; Wu, F. Photooxidation of Arsenite by Natural Goethite in Suspended Solution. *Environ Sci Pollut Res* **2012**, *20* (1), 31–38.
- (30) Mamindy-Pajany, Y.; Hurel, C.; Marmier, N.; Roméo, M. Arsenic (V) Adsorption from Aqueous Solution onto Goethite, Hematite, Magnetite and Zero-Valent Iron: Effects of pH, Concentration and Reversibility. *Desalination* **2011**, *281*, 93–99.
- (31) Catalano, J. G.; Luo, Y.; Otemuyiwa, B. Effect of Aqueous Fe(II) on Arsenate Sorption on Goethite and Hematite. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (20), 8826–8833.
- (32) Asta, M. P.; Cama, J.; Martínez, M.; Giménez, J. Arsenic Removal by Goethite and Jarosite in Acidic Conditions and Its Environmental Implications. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171* (1–3), 965–972.
- (33) Ona-Nguema, G.; Morin, G.; Juillot, F.; Calas, G.; Brown, G. E. EXAFS Analysis of Arsenite Adsorption onto Two-Line Ferrihydrite, Hematite, Goethite, and Lepidocrocite. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (23), 9147–9155.
- (34) Gräfe, M.; Sparks, D. L. Kinetics of Zinc and Arsenate Co-Sorption at the Goethite–water Interface. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2005**, *69* (19), 4573–4595.
- (35) Müller, K.; Ciminelli, V. S. T.; Dantas, M. S. S.; Willscher, S. A Comparative Study of As(III) and As(V) in Aqueous Solutions and Adsorbed on Iron Oxy-Hydroxides by Raman Spectroscopy. *Water. Res.* **2010**, *44* (19), 5660–5672.
- (36) Luengo, C.; Brigante, M.; Avena, M. Adsorption Kinetics of Phosphate and Arsenate on Goethite. A Comparative Study. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *311* (2), 354–360.
- (37) Gao, Y.; Mucci, A. Individual and Competitive Adsorption of Phosphate and Arsenate on Goethite in Artificial Seawater. *Chem. Geol.* **2003**, *199* (1–2), 91–109.

- (38) Sherman, D. M.; Randall, S. R. Surface Complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural Mechanism from Ab Initio Molecular Geometries and EXAFS Spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2003**, 67 (22), 4223–4230.
- (39) Otte, K.; Schmahl, W. W.; Pentcheva, R. DFT+U Study of Arsenate Adsorption on FeOOH Surfaces: Evidence for Competing Binding Mechanisms. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (30), 15571–15582.
- (40) Su, C. M.; Suarez, D. L. In Situ Infrared Speciation of Absorbed Carbonate on Aluminum and Iron Oxide. *Clay. Clay. Miner.* **1997**, 45 (6), 814–825.
- (41) Hiemstra, T.; Rahnemaie, R.; van Riemsdijk, W. H. Surface Complexation of Carbonate on Goethite: IR Spectroscopy, Structure and Charge Distribution. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, 278 (2), 282–290.
- (42) Rahnemaie, R.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W. H. Carbonate Adsorption on Goethite in Competition with Phosphate. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, 315 (2), 415–425.
- (43) van Geen, A.; Robertson, A. P.; Leckie, J. O. Complexation of Carbonate Species at the Goethite Surface: Implications for Adsorption of Metal Ions in Natural Waters. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1994**, 58 (9), 2073–2086.
- (44) Abdel-Samad, H.; Watson, P. R. An XPS Study of the Adsorption of Chromate on Goethite (α -FeOOH). *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 108 (3), 371–377.
- (45) Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. Fluoride Adsorption on Goethite in Relation to Different Types of Surface Sites. *J. Colloid Interf. Sci.* **2000**, 225 (1), 94–104.
- (46) Atkinson, R. J.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. Kinetics of Isotopic Exchange of Phosphate at the α -FeOOH-Aqueous Solution Interface. *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1972**, 34 (7), 2201–2211.
- (47) Kim, J.; Li, W.; Philips, B. L.; Grey, C. P. Phosphate Adsorption on the Iron Oxyhydroxides Goethite (α -FeOOH), Akaganeite (β -FeOOH), and Lepidocrocite (γ -FeOOH): A ^{31}P NMR Study. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (10), 4298–4305.
- (48) Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T. Phosphate Adsorption on Synthetic Goethite and Akaganeite. *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 298 (2), 602–608.
- (49) Nowack, B.; Stone, A. T. Competitive Adsorption of Phosphate and Phosphonates onto Goethite. *Water. Res.* **2006**, 40 (11), 2201–2209.
- (50) Barrow, N. J. A Simple Equation to Describe Sorption of Anions by Goethite. *Eur. J. Soil Sci.* **1999**, 50 (1), 151–155.
- (51) Geelhoed, J. S.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. Phosphate and Sulfate Adsorption on Goethite: Single Anion and Competitive Adsorption. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1997**, 61 (12), 2389–2396.
- (52) Manceau, A.; Charlet, L. The Mechanism of Selenate Adsorption on Goethite and Hydrated Ferric Oxide. *J. Colloid Interf. Sci.* **1994**, 168 (1), 87–93.
- (53) Saeki, K.; Matsumoto, S. Mechanisms of Ligand Exchange Reactions Involving Selenite Sorption on Goethite Labeled with Oxygen-stable Isotope. *Commun. Soil Sci. Plan.* **1998**, 29 (19-20), 3061–3072.
- (54) Rietra, R. P. J. J.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W. H. Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite. *J. Colloid Interf. Sci.* **2001**, 240 (2), 384–390.
- (55) Das, S.; Jim Hendry, M.; Essilfie-Dughan, J. Adsorption of Selenate onto Ferrihydrite, Goethite, and Lepidocrocite under Neutral pH Conditions. *Appl. Geochem.* **2013**, 28, 185–193.
- (56) Beattie, D. A.; Chapelet, J. K.; Gräfe, M.; Skinner, W. M.; Smith, E. In Situ ATR FTIR Studies of SO_4 Adsorption on Goethite in the Presence of Copper Ions. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42 (24), 9191–9196.

- (57) Peak, D.; Ford, R. G.; Sparks, D. L. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, 218 (1), 289–299.
- (58) Rietra, R. P. J. J.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W. H. Sulfate Adsorption on Goethite. *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, 218 (2), 511–521.
- (59) Juang, R.-S.; Wu, W.-L. Adsorption of Sulfate and Copper(II) on Goethite in Relation to the Changes of Zeta Potentials. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 249 (1), 22–29.
- (60) Turner, L. J.; Kramer, J. R. Irreversibility of Sulfate Sorption on Goethite and Hematite. *Water Air Soil Pollut* **1992**, 63 (1-2), 23–32.
- (61) Guo, Z.; Li, Y.; Wu, W. Sorption of U(VI) on Goethite: Effects of pH, Ionic Strength, Phosphate, Carbonate and Fulvic Acid. *Appl. Radiat. Isotopes* **2009**, 67 (6), 996–1000.
- (62) Missana, T.; García-Gutiérrez, M.; Maffiotte, C. Experimental and Modeling Study of the Uranium (VI) Sorption on Goethite. *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, 260 (2), 291–301.
- (63) Sherman, D. M.; Peacock, C. L.; Hubbard, C. G. Surface Complexation of U(VI) on Goethite (α -FeOOH). *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2008**, 72 (2), 298–310.
- (64) Rietra, R. P. J. J.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W. H. The Relationship between Molecular Structure and Ion Adsorption on Variable Charge Minerals. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1999**, 63 (19–20), 3009–3015.
- (65) Zhang, P. C.; Sparks, D. L. Kinetics and Mechanisms of Molybdate Adsorption/desorption at the Goethite/water Interface Using Pressure-Jump Relaxation. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1989**, 53 (4), 1028–1034.
- (66) Goldberg, S.; Forster, H. S.; Godfrey, C. L. Molybdenum Adsorption on Oxides, Clay Minerals, and Soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1996**, 60 (2), 425–432.
- (67) Xu, N.; Christodoulatos, C.; Braidia, W. Modeling the Competitive Effect of Phosphate, Sulfate, Silicate, and Tungstate Anions on the Adsorption of Molybdate onto Goethite. *Chemosphere* **2006**, 64 (8), 1325–1333.
- (68) Arai, Y. X-Ray Absorption Spectroscopic Investigation of Molybdenum Multinuclear Sorption Mechanism at the Goethite–Water Interface. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (22), 8491–8496.
- (69) Manning, B. A.; Goldberg, S. Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1996**, 60 (1), 121.
- (70) Kashiwabara, T.; Takahashi, Y.; Tanimizu, M.; Usui, A. Molecular-Scale Mechanisms of Distribution and Isotopic Fractionation of Molybdenum between Seawater and Ferromanganese Oxides. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2011**, 75 (19), 5762–5784.
- (71) Kashiwabara, T.; Takahashi, Y.; Marcus, M. A.; Uruga, T.; Tanida, H.; Terada, Y.; Usui, A. Tungsten Species in Natural Ferromanganese Oxides Related to Its Different Behavior from Molybdenum in Oxidic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2013**, 106, 364–378.
- (72) Deliyanni, E. A.; Bakoyannakis, D. N.; Zouboulis, A. I.; Matis, K. A. Sorption of As(V) Ions by Akaganéite-Type Nanocrystals. *Chemosphere* **2003**, 50 (1), 155–163.
- (73) Elzinga, E. J.; Sparks, D. L. Phosphate Adsorption onto Hematite: An in Situ ATR-FTIR Investigation of the Effects of pH and Loading Level on the Mode of Phosphate Surface Complexation. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, 308 (1), 53–70.
- (74) Colombo, C.; Barrón, V.; Torrent, J. Phosphate Adsorption and Desorption in Relation to Morphology and Crystal Properties of Synthetic Hematites. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1994**, 58 (4), 1261–1269.
- (75) Torrent, J.; Schwertmann, U.; Barrón, V. Phosphate Sorption by Natural Hematites. *Eur. J. Soil Sci.* **1994**, 45 (1), 45–51.
- (76) Hug, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* **1997**, 188 (2), 415–422.

- (77) Mül er, K.; Lefèvre, G. Vibrational Characteristics of Outer-Sphere Surface Complexes: Example of Sulfate Ions Adsorbed onto Metal (hydr)oxides. *Langmuir* **2011**, 27 (11), 6830–6835.
- (78) Lefèvre, G.; Fédoroff, M. Sorption of Sulfate Ions onto Hematite Studied by Attenuated Total Reflection-Infrared Spectroscopy: Kinetics and Competition with Other Ions. *Phys. Chem. Earth* **2006**, 31 (10–14), 499–504.
- (79) Zhao, D.; Wang, X.; Yang, S.; Guo, Z.; Sheng, G. Impact of Water Quality Parameters on the Sorption of U(VI) onto Hematite. *J. Environ. Radio.* **2012**, 103 (1), 20–29.
- (80) Lefèvre, G.; Noinville, S.; Fédoroff, M. Study of Uranyl Sorption onto Hematite by in Situ Attenuated Total Reflection–infrared Spectroscopy. *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 296 (2), 608–613.
- (81) Catalano, J. G.; Zhang, Z.; Park, C.; Fenter, P.; Bedzyk, M. J. Bridging Arsenate Surface Complexes on the Hematite (0 1 2) Surface. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2007**, 71 (8), 1883–1897.
- (82) Duc, M.; Lefevre, G.; Fedoroff, M.; Jeanjean, J.; Rouchaud, J. C.; Monteil-Rivera, F.; Dumonceau, J.; Milonjic, S. Sorption of Selenium Anionic Species on Apatites and Iron Oxides from Aqueous Solutions. *J. Environ. Radio.* **2003**, 70 (1–2), 61–72.
- (83) Ajouyed, O.; Hurel, C.; Ammari, M.; Allal, L. B.; Marmier, N. Sorption of Cr(VI) onto Natural Iron and Aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, Ionic Strength and Initial Concentration. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 174 (1–3), 616–622.
- (84) Singh, D. B.; Gupta, G. S.; Prasad, G.; Rupainwar, D. C. The Use of Hematite for Chromium(VI) Removal. *J. Environ. Sci. Health A* **1993**, 28 (8), 1813–1826.
- (85) Goldberg, S.; Chunming, S.; Forster, H. S. Chapter 19 - Sorption of Molybdenum on Oxides, Clay Minerals, and Soils: Mechanisms and Models. In *Adsorption of Metals by Geomedia*; Jenne, E. A., Ed.; Academic Press: San Diego, 1998; pp 401–426.
- (86) Lang, F.; Pohlmeier, A.; Kaupenjohann, M. Mechanism of Molybdenum Sorption to Iron Oxides Using Pressure-Jump Relaxation. *J. Plant Nutri. Soil Sci.* **2000**, 163 (6), 571–575.
- (87) Ferreiro, E. A.; Helmy, A. K.; de Bussetti, S. G. Molybdate Sorption by Oxides of Aluminium and Iron. *Z. Pflanz. Bodenkunde.* **1985**, 148 (5), 559–566.
- (88) Gustafsson, J. P. Modelling Molybdate and Tungstate Adsorption to Ferrihydrite. *Chem. Geol.* **2003**, 200 (1–2), 105–115.
- (89) Pérez, C.; Antelo, J.; Fiol, S.; Arce, F. Modeling Oxyanion Adsorption on Ferrallic Soil, Part 2: Chromate, Selenate, Molybdate, and Arsenate Adsorption. *Environ. Toxicol. Chem.* **2014**, 33 (10), 2217–2224.
- (90) Xu, N.; Braida, W.; Christodoulatos, C.; Chen, J. A Review of Molybdenum Adsorption in Soils/Bed Sediments: Speciation, Mechanism, and Model Applications. *Soil Sediment. Contamin.* **2013**, 22 (8), 912–929.
- (91) Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *J. Colloid Interf. Sci.* **1996**, 179 (2), 488–508.
- (92) Xiong, G.; Feng, Z.; Li, J.; Yang, Q.; Ying, P.; Xin, Q.; Li, C. UV Resonance Raman Spectroscopic Studies on the Genesis of Highly Dispersed Surface Molybdate Species on γ -Alumina. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (15), 3581–3588.
- (93) Kim, D. S.; Segawa, K.; Soeya, T.; Wachs, I. E. Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts under Ambient Conditions. *J. Catal.* **1992**, 136 (2), 539–553.
- (94) Bzdek, B. R.; McGuire, M. M. PolarizedATR-FTIR Investigation of Fe Reduction in the Uley Nontronites. *Clay. Clay. Miner.* **2009**, 57 (2), 227–233.

- (95) Johnston, C. T.; Premachandra, G. S. Polarized ATR-FTIR Study of Smectite in Aqueous Suspension. *Langmuir* **2001**, *17* (12), 3712–3718.
- (96) Wang, S.-L.; Wang, P.-C. In Situ XRD and ATR-FTIR Study on the Molecular Orientation of Interlayer Nitrate in Mg/Al-Layered Double Hydroxides in Water. *Coll. Surf. A* **2007**, *292* (2–3), 131–138.
- (97) Pedley, M. E.; Davies, P. B. A Polarised ATR Study of Structural Orientation in Dry and Humid Thin HPMC Films. *Vib. Spectros.* **2009**, *49* (2), 229–236.
- (98) Ras, R. H. A.; Schoonheydt, R. A.; Johnston, C. T. Relation between S-Polarized and P-Polarized Internal Reflection Spectra: Application for the Spectral Resolution of Perpendicular Vibrational Modes. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (36), 8787–8791.
- (99) Jolivet, J.-P. *De la solution à l'oxide*; InterÉditions / CNRS Éditions: Paris, 1994.
- (100) Cruywagen, J. J. Protonation, Oligomerization, and Condensation Reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI). *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *49*, 127–182.
- (101) Geng, C.; Jian, X.; Su, Y.; Hu, Q. Assessing Molybdenum Adsorption onto an Industrial Soil and Iron Minerals. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, *224* (10), 1–16.
- (102) Matern, K.; Rennert, T.; Mansfeldt, T. Molybdate Adsorption from Steel Slag Eluates by Subsoils. *Chemosphere* **2013**, *93* (9), 2108–2115.
- (103) Prélôt, B.; Villiéras, F.; Pelletier, M.; Gérard, G.; Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.-J.; Perrone, J.; Fedoroff, M.; Jeanjean, J.; Lefèvre, G.; et al. Morphology and Surface Heterogeneities in Synthetic Goethites. *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *261* (2), 244–254.
- (104) Richmond, W. R.; Hockridge, J. G.; Loan, M.; Parkinson, G. M. A New Iron Oxyhydroxide Phase: The Molybdate-Substituted Analogue of Akaganéite. *Chem. Mater* **2004**, *16* (17), 3203–3205.
- (105) Carroll, D.; Richmond, W. R. Incorporation of Molybdate Anion into Beta-FeOOH. *Am. Miner.* **2008**, *93* (10), 1641–1646.
- (106) Kim, M.-J.; Jang, M. Adsorption of Molybdate onto Hematite: Kinetics and Equilibrium. In *Water Geosci.*; Schmitter, E. D., Mastorakis, N., Eds.; World Scientific and Engineering Acad and Soc: Athens, 2010; pp 170–173.
- (107) Das, S.; Jim Hendry, M. Adsorption of Molybdate by Synthetic Hematite under Alkaline Conditions: Effects of Aging. *Appl. Geochem.* **2013**, *28*, 194–201.
- (108) Seguin, L.; Figlarz, M.; Cavagnat, R.; Lassègues, J.-C. Infrared and Raman Spectra of MoO₃ Molybdenum Trioxides and MoO₃ · xH₂O Molybdenum Trioxide Hydrates. *Spectrochim. Acta A* **1995**, *51* (8), 1323–1344.

CHAPITRE IV : MODELISATION MOLECULAIRE DE L'ADSORPTION DES IONS MOLYBDATE SUR LES (HYDR)OXYDES DE FER

I INTRODUCTION

Les oxydes de fer ont fait l'objet de nombreuses études théoriques (surface, adsorption ...). La modélisation moléculaire de ces oxydes par des méthodes DFT est assez lourde du fait de la grande complexité de structure électronique. En effet, les oxydes de fer sont des systèmes à fortes corrélations électroniques qui ne sont pas correctement pris en compte par les fonctionnelles de type GGA. Dans ce cas, un champ additionnel de type Hubbard est ajouté à l'Hamiltonien (voir Chapitre I). Dans certains cas les des structures nécessitent des super cellules et donc un temps de calcul relativement long. Pour certains composés, et notamment les hydroxydes de fer tel que la lépidocrocite, la prise en compte des force de Van Der Waals est nécessaire afin d'éviter une perte de la structure lors de l'optimisation de géométrie. Enfin, les oxydes de fer présentent des états de magnétisation variés entraînant généralement une convergence lente. Malgré les difficultés de calcul, la DFT a largement été utilisée par le passé pour l'étude de ces solides.¹⁻¹² Quelques études se sont intéressées à la sorption des métaux lourds sur les oxydes de fer avec principalement les ions arsenate ou encore chromate.¹³⁻¹⁶

Les ions Mo(VI) lors de l'adsorption sur des surfaces ont été peu étudiés en DFT. La plupart des travaux ont été effectués sur l'alumine et la silice pour des applications principalement catalytiques, et complétées avec des calculs de fréquences vibrationnels.¹⁷⁻¹⁹ Les auteurs observent généralement une bonne corrélation entre le calcul et les fréquences mesurées expérimentalement.

L'objectif de notre étude est d'identifier la spéciation de surface des ions Mo(VI) sur la lépidocrocite et l'hématite par la reproduction des spectres ATR-IR in situ obtenus, par la modélisation. Les spectres vibrationnels calculés pour des structures optimisées ont été simulés et comparés aux spectres expérimentaux, permettant ainsi l'identification des espèces adsorbées sur les surface des (hydr)oxydes de fer que nous avons utilisés.

Après avoir validé la méthode de calcul par la comparaison des spectres vibrationnels calculés avec les spectres expérimentaux des espèces connues, nous nous sommes intéressés à l'adsorption des ions molybdate sur la surface (010) de la lépidocrocite et (001) de l'hématite.

II DE LA THEORIE A LA PRATIQUE : CALCUL DES SPECTRES VIBRATIONNELS

1. INTRODUCTION

La méthode de calcul des intensités des spectres vibrationnels a été récemment validée pour le logiciel VASP par Karháněk et al.^{20,21} Les auteurs ont obtenu une bonne corrélation entre les spectres expérimentaux et calculés lors de l'étude de l'adsorption de méthane thiol sur la surface d'un oxyde de nickel.

Avant d'étudier les phénomènes d'adsorption de surface, nous nous sommes intéressés au calcul des spectres vibrationnels de sels de molybdate et tungstate de sodium afin de valider l'utilisation de cette méthode pour les métaux lourds. Enfin nous avons calculé le spectre vibrationnel du paratungstate A ($W_7O_{24}^{6-}$) que nous avons comparé au spectre obtenu lors de la sorption des ions polytungstate dans les hydroxydes doubles lamellaires (Chapitre II).

2. LE MOLYBDATE DE SODIUM

Le molybdate de sodium ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) est le solide de base utilisé pour obtenir les ions molybdate en solution. Il se présente sous forme d'une poudre blanche qui se dissout facilement dans l'eau.

Nous avons utilisé les paramètres de la structure cristalline déterminée par Matsumoto et al²² à l'aide de la diffraction des rayons X comme structure de départ. $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ possède une structure orthorhombique, avec un groupe d'espace de type $Pbca$ et les paramètres de mailles suivant : $a = 8,463 \text{ \AA}$, $b = 10,552 \text{ \AA}$ et $c = 13,827 \text{ \AA}$. La couche cristalline est composée alternativement de tétraèdres de MoO_4^{2-} et de molécules d'eau reliées par des atomes de sodium et des liaisons hydrogènes. La structure possède 13 atomes et 8 unités par cellule avec 309 modes de vibration.

$$\Gamma_{vib} = 39A_g + 39B_{1g} + 39B_{2g} + 39B_{3g} + 39A_u + 38B_{1u} + 38B_{2u} + 38B_{3u}$$

La structure a été optimisée par la méthode GGA et l'utilisation de potentiel PAW permettant l'utilisation d'une énergie de coupure faible ($E_{cut} = 400 \text{ eV}$), avec une grille de point κ centrée sur le point Γ . La structure obtenue après optimisation de la cellule et des positions atomiques est représentée Fig. 1.

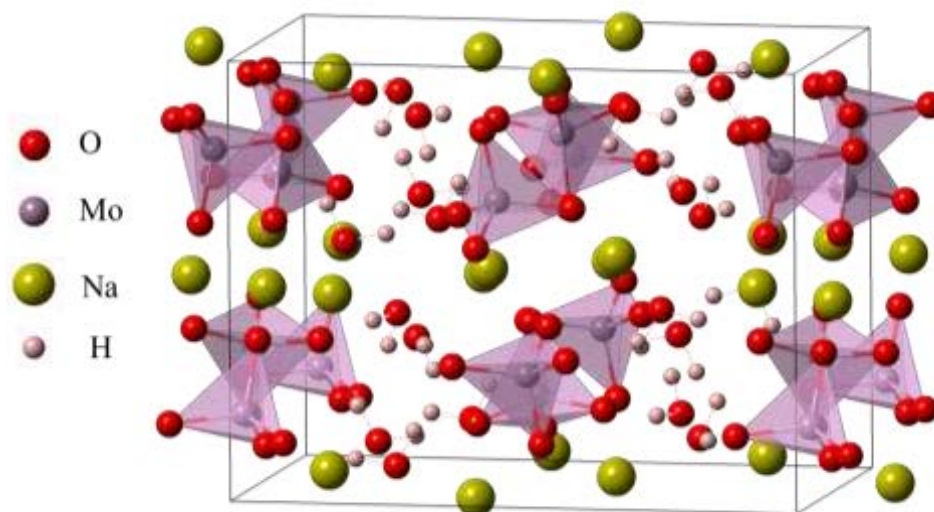


Fig. 1 Structure optimisée du molybdate de sodium

La structure de l'ion MoO_4^{2-} issue de la structure optimisée du cristal de molybdate de sodium est présentée Fig. 2. L'anion est un tétraèdre légèrement déformé avec des distances Mo – O différentes induisant une baisse de symétrie. Chaque atome d'oxygène du tétraèdre est cristallographiquement unique dû à un environnement chimique différent, et notamment au nombre de molécules d'eau permettant de former des liaisons hydrogène.

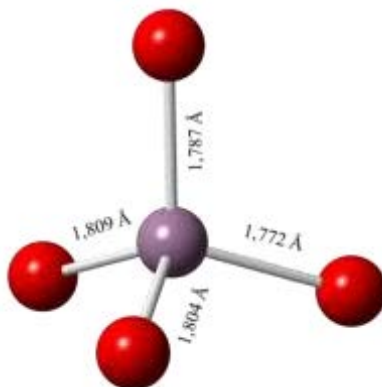


Fig. 2 Structure optimisée de l'ion MoO_4^{2-} dans le solide $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le spectre vibrationnel de la structure optimisée du molybdate de sodium a été calculé et comparé au spectre expérimental de la poudre obtenu par ATR-FTIR entre 915 et 725 cm^{-1} (Fig. 3).

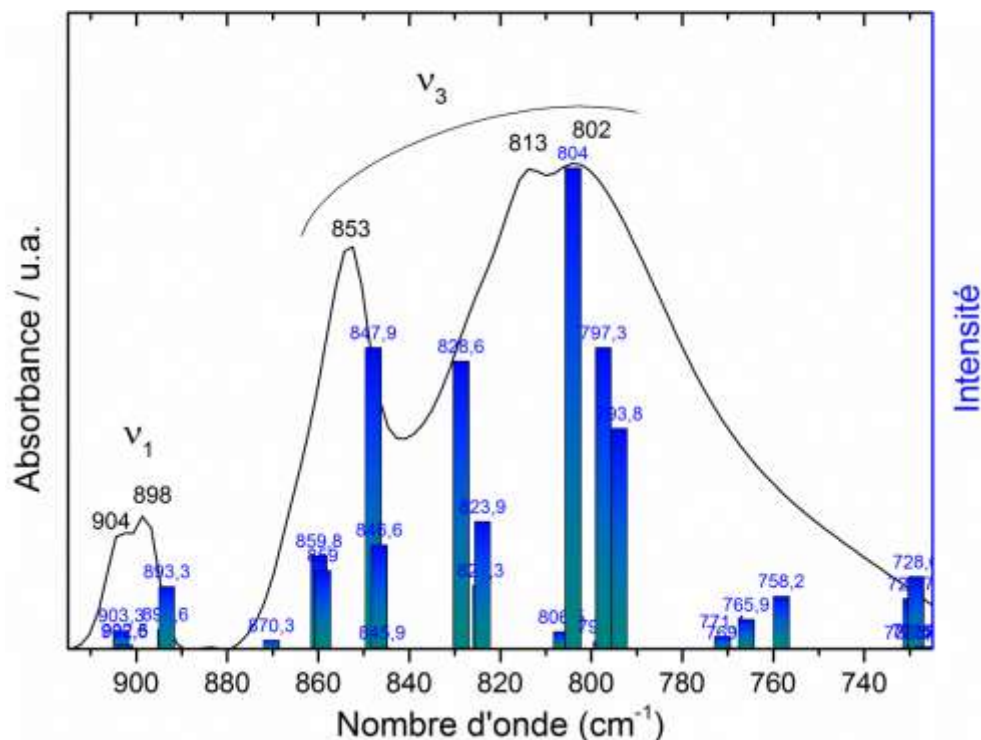


Fig. 3 Spectre calculé du molybdate de sodium comparé au spectre expérimental

La confrontation entre le spectre expérimental et les fréquences calculées montre une bonne corrélation avec seulement un décalage d'environ 1 à 10 cm^{-1} . La baisse de symétrie de l'anion due à la structure du solide induit une levée de la dégénérescence des bandes

antisymétriques. Ainsi, les bandes à 904 et 898 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation symétrique ν_1 du complexe MoO_4^{2-} et les bandes entre 880 – 780 cm^{-1} aux vibrations d'élongation antisymétrique dégénérées ν_3 du complexe. D'après la littérature, ^{23,24} le positionnement de la bande antisymétrique située entre 830 et 810 cm^{-1} dépend fortement de la méthode d'analyse utilisée et de la nature du solide. Diluée dans le nujol, la bande se décale vers 820 cm^{-1} , alors que dans du KBr, elle n'est plus détectée. Cette vibration est donc très sensible à l'environnement, ce qui explique le décalage de 15 cm^{-1} entre le calcul et le spectre expérimental.

3. LE TUNGSTATE DE SODIUM

Le tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est le solide de base utilisé pour obtenir les ions tungstate en solution. Il se présente sous forme d'une poudre blanche qui se dissout facilement dans l'eau.

D'après Matsumoto et al, ²² le tungstate de sodium est isostructural du molybdate de sodium. Les atomes de molybdène ont donc été remplacés par des atomes de tungstène dans la structure précédemment optimisée du molybdate de sodium. La structure a été optimisée de la même manière que le molybdate avec une étape de relaxation de la maille effectuée préalablement. Les paramètres de maille obtenus après optimisation sont les suivants : $a = 8,3246 \text{ \AA}$, $b = 10,3972 \text{ \AA}$ et $c = 13,5972 \text{ \AA}$. La structure obtenue est la même que celle du molybdate de sodium (Fig. 1).

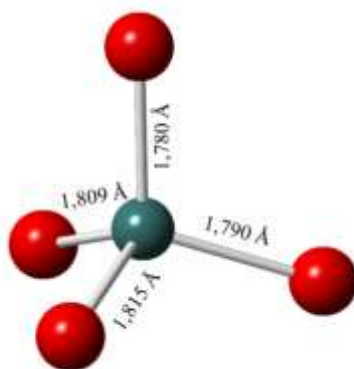


Fig. 4 Structure optimisée de l'ion WO_4^{2-}

La structure de l'ion WO_4^{2-} optimisé dans le cristal est présentée Fig. 4. Tout comme l'ion molybdate, le tungstate est un tétraèdre légèrement déformé avec des distances W – O différentes et dont les atomes d'oxygènes sont cristallographiquement uniques. Globalement les liaisons de l'ion WO_4^{2-} sont légèrement plus longues que celles du molybdate du fait que l'atome de tungstène (135 pm) est plus petit que le molybdène ($r = 145 \text{ pm}$).

Le spectre vibrationnel de la structure optimisée du tungstate de sodium a été calculé et comparé au spectre expérimental de la poudre obtenu par ATR-FTIR entre 950 et 725 cm^{-1} (Fig. 5). Le spectre expérimental du tungstate de sodium montre des bandes de vibrations

antisymétriques similaires à celles du molybdate de sodium mais avec un décalage d'environ 30 cm^{-1} des bandes symétriques et l'apparition d'un épaulement à 879 cm^{-1} .

La simulation du spectre par DFT reproduit bien l'apparition de ces bandes avec un décalage de 1 à 9 cm^{-1} . Les bandes symétriques ν_1 sont parfaitement simulées ainsi que l'épaulement des bandes antisymétriques correspondant à un couplage vibrationnel entre les ν_3 et les molécules d'eau. L'écart de 20 cm^{-1} avec la bande à 853 cm^{-1} a fait ressortir cette bande pour le tungstate de sodium alors qu'elles ne sont séparées que de 12 cm^{-1} dans le molybdate de sodium. Tout comme pour le molybdate de sodium, la bande entre 840 et 810 cm^{-1} est très sensible à l'environnement et peut se décaler selon la technique d'analyse utilisée et la nature du solide. On observe donc un décalage de 22 cm^{-1} entre la bande expérimentale et théorique. La confrontation entre le spectre expérimental et la théorie montre donc une bonne corrélation.

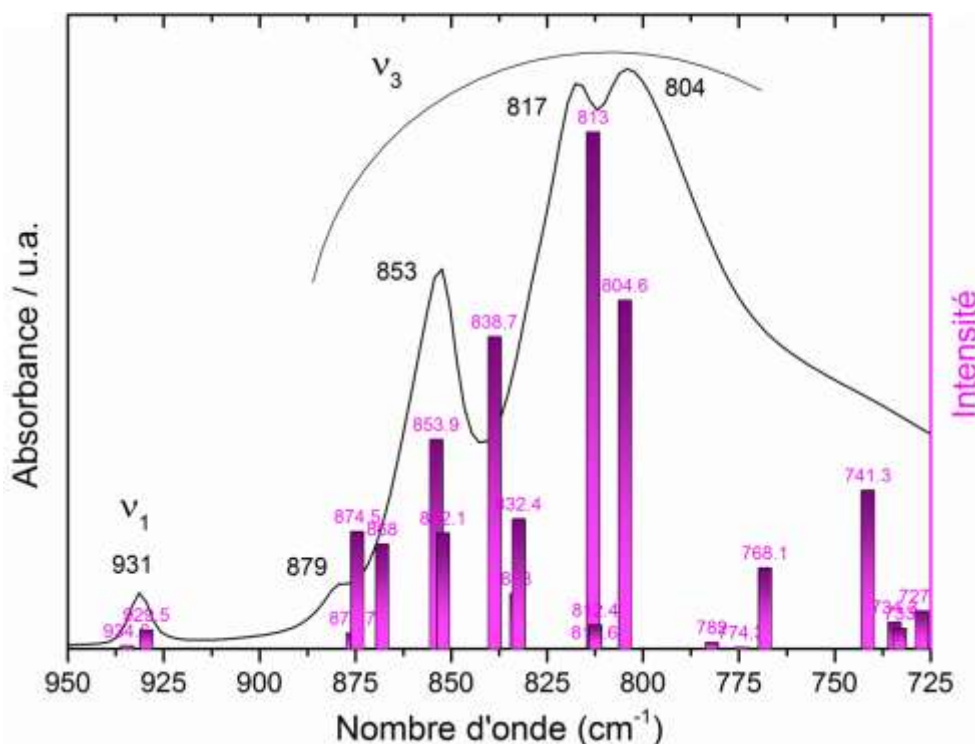


Fig. 5 Spectre simulé du tungstate de sodium comparé au spectre expérimental

4. LE PARATUNGSTATE A ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$)

Après avoir démontré la fiabilité de la modélisation par GGA des solides de référence, nous nous sommes intéressés aux complexes polyanioniques avec l'ion paratungstate A : $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, espèce très chargée et comportant un nombre important d'atomes. Quelques études se sont intéressées à la géométrie et aux fréquences vibrationnelles des polyoxométalates par DFT et ont démontré la faisabilité de ces calculs.^{25,26}

La structure cristalline du paratungstate A n'a jamais été référencée dans la littérature. Cet anion est isostructural de l'ion heptamolybdate $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.^{25,27-29} Nous avons donc utilisé les

paramètres de la structure cristalline du solide $K_6[Mo_7O_{24}].4H_2O$ obtenu par Evans et al.³⁰ à l'aide de la diffraction des rayons X comme structure de départ en remplaçant les atomes de molybdène par des atomes de tungstène. La structure a été optimisée par DFT de la même manière que les structures précédentes (cellule et positions atomiques).

Le système possède une structure monoclinique, groupe d'espace $P2_{1/c}$, et 49 atomes avec 4 motifs par maille. Les paramètres de maille obtenus après optimisation de la structure (Fig. 6) sont : $a = 8,1124 \text{ \AA}$, $b = 35,3369 \text{ \AA}$ et $c = 10,2595 \text{ \AA}$.

L'anion $W_7O_{24}^{6-}$ contient 31 atomes avec une symétrie C_{2v} et 87 modes normaux de vibrations :

$$\Gamma_{vib} = 26A_1 + 18A_2 + 20B_1 + 23B_2$$

La structure optimisée du paratungstate A est représentée Fig. 6.

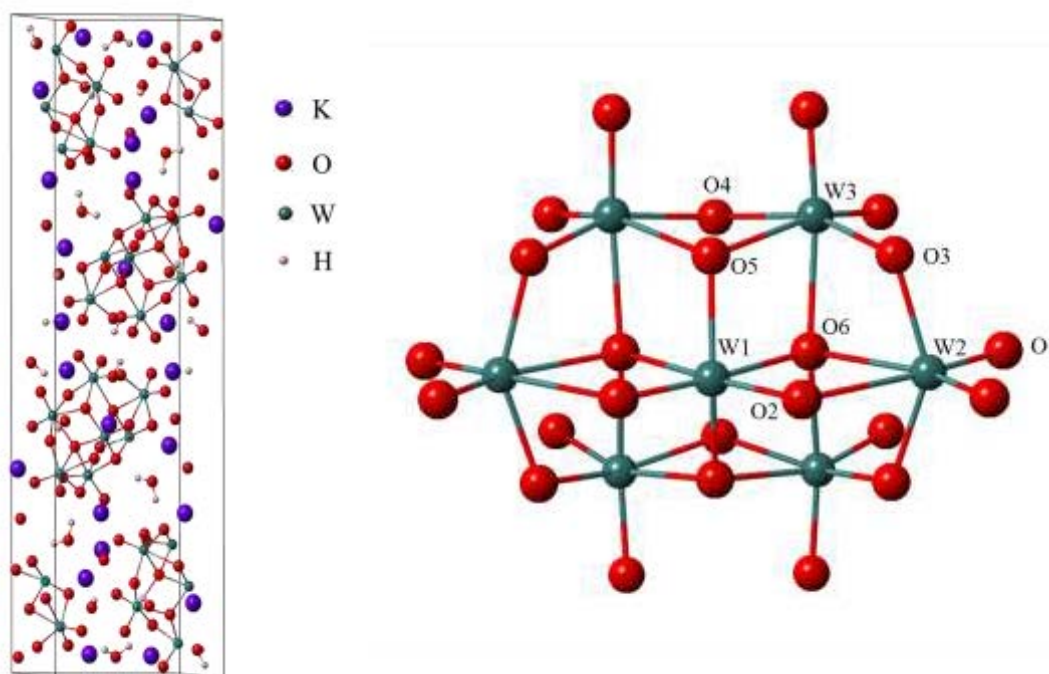


Fig. 6 Structure optimisée du paratungstate de potassium

Le paratungstate A présente trois différents types de centres métalliques, nommés W_1 , W_2 et W_3 , et quatre groupes de sites d'oxygène : oxygènes terminaux ($O_t : O_1$), doublement coordonnés ($O_{2c} : O_2, O_3, O_4$), triplement coordonnés ($O_{3c} : O_5$) et coordonnés avec quatre atomes métalliques ($O_{4c} : O_6$). Les distances $W - O$ et la première sphère de coordination obtenues pour le complexe après optimisation sont respectivement présentées Tableau 1 et Fig. 7. En comparant les distances obtenues avec celles calculées par Courcot et Bridgeman²⁵ en phase gaz (Tableau 1), on peut voir que les distances dans le solide sont légèrement plus grandes que celles obtenues en phase gazeuse ($\pm 0,01$ à $0,04 \text{ \AA}$). L'étude de la première sphère de coordination met en évidence que le système est légèrement déformé par rapport à une symétrie octaédrique pure. Un pseudo-octaèdre du complexe comporte donc en moyenne

deux liaisons courtes (1,75 Å), deux liaisons autour de 1,95 Å et deux liaisons longues (> 2,2 Å).

Globalement les liaisons les plus courtes sont celles des oxygènes terminaux (1,75 Å). Il est intéressant de noter que le complexe possède des oxygènes pseudo-terminaux (O_2), c'est-à-dire des oxygènes reliés à deux tungstènes avec une liaison courte (1,78 Å) et l'autre longue (2,51 Å) très sensible à l'environnement.

Tableau 1 Distance W – O optimisée de l'ion paratungstate A

Paramètre		Distance W – O optimisée (Å)	Courcot et Bridgeman ²⁵ (Å)
W – O_t	W – O_1	1,75	1,76
W – O_{2c}	$W_1 - O_2$	1,78	1,77
	$W_2 - O_2$	2,51	2,47
	$W_2 - O_3$	1,95	1,91
	$W_3 - O_3$	1,97	1,99
	$W_3 - O_4$	1,95	1,93
W – O_{3c}	$W_1 - O_5$	1,92	1,88
	$W_3 - O_5$	2,24	2,28
W – O_{4c}	$W_1 - O_6$	2,21	2,29
	$W_2 - O_6$	2,20	2,18
	$W_3 - O_6$	2,19	2,16

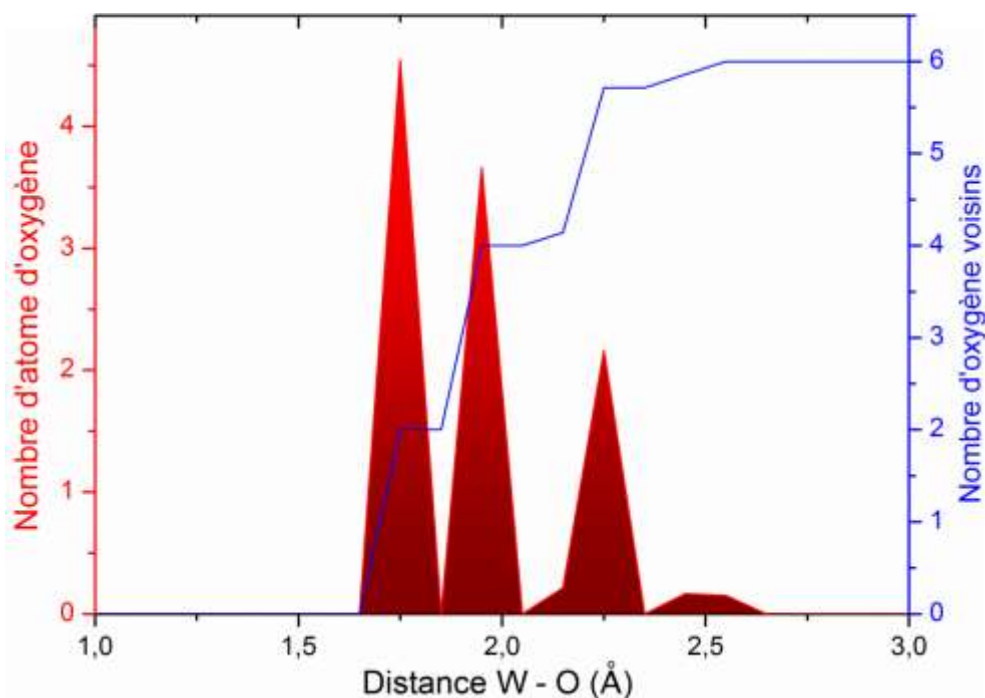


Fig. 7 Sphère de coordination du paratungstate A

Le spectre vibrationnel de la structure optimisée des ions $W_7O_{24}^{6-}$, sans interférence avec son environnement, a été calculé en gelant les autres ions de la structure. Ce calcul a été comparé à la courbe obtenue après décomposition du spectre expérimental de l'anion isolé dans la structure des LDH à pH 5,06 et $10^{-3}M$ (Chapitre II – Fig. 26) présenté Fig. 8. Le spectre calculé comporte un grand nombre de fréquences. Pour simplifier la représentation, seules les fréquences dont l'intensité est supérieure à 1% sont représentées Fig. 8. La confrontation entre la théorie et l'expérience démontre un bon accord avec un décalage d'approximativement 10 cm^{-1} pour les fréquences les plus intenses.

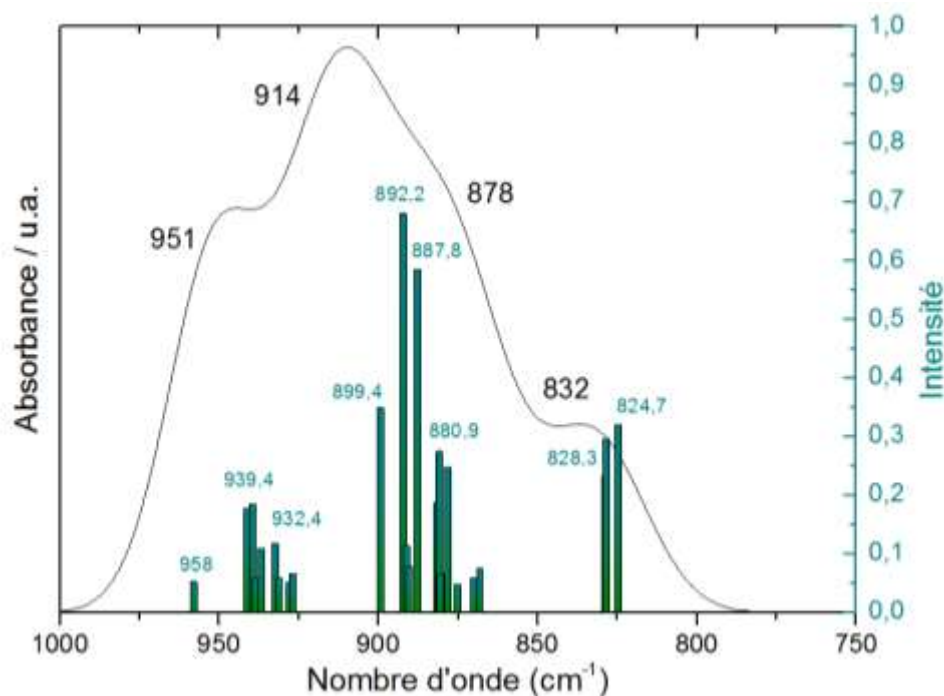


Fig. 8 Spectre calculé de l'ion paratungstate A comparé au spectre expérimental du polyanion sorbé dans les LDH

La représentation des principales fréquences calculées est schématisée Fig. 9. Il y a trois zones caractéristiques de vibration dans le spectre calculé. Le premier pic à 958 cm^{-1} peut être attribué à la vibration d'élongation symétrique ν_1 de la structure octaédrique. Entre 950 et 850 cm^{-1} , toutes les bandes proviennent des vibrations antisymétriques de la structure octaédrique avec de nombreux couplages internes.³¹ Le dernier bloc, entre 850 et 800 cm^{-1} , correspond à la vibration antisymétrique des atomes d'oxygènes pseudo-terminaux.

Ces résultats permettent de confirmer la présence de l'ion paratungstate A ($W_7O_{24}^{6-}$) à l'intérieur de la structure des LDH dans une solution acide.

Cette étude a fait l'objet d'une publication :

A. Davantès, D. Costa, G. Lefèvre, Infrared Study of (Poly)Tungstate Ions in Solution and Sorbed into Layered Double Hydroxides: Vibrational Calculations and In Situ Analysis, J. Phys. Chem. C (2015) 119, 12356-12364

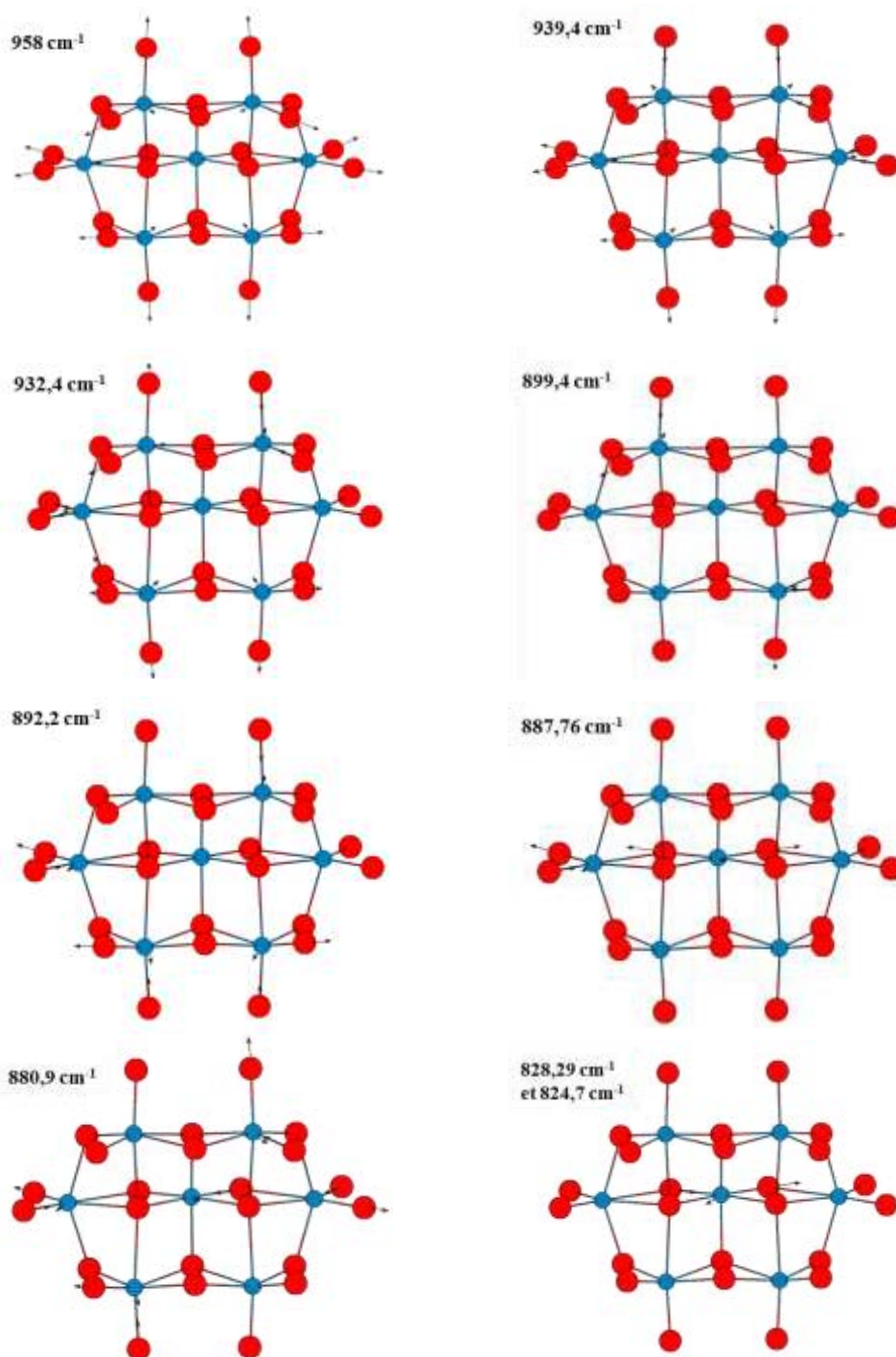


Fig. 9 Représentation schématique des principales fréquences du paratungstate A

5. CONCLUSION

La méthode de calcul des spectres vibrationnels que nous utilisons permet d'avoir un très bon accord avec les spectres expérimentaux. Son utilisation sur des espèces à forte densité de charge a été validée. Pour l'espèce anionique $W_7O_{24}^{6-}$ qui ne peut être isolée en solution, nous avons utilisé son échange sélectif par les hydroxydes doubles lamellaires pour réaliser cette validation.

III LA LEPIDOCROCITE

1. INTRODUCTION

La lépidocrocite (γ -FeOOH) fait partie des hydroxydes de fer les plus répandus de la couche terrestre. L'utilisation de la DFT pour étudier sa structure est assez récente du fait de la complexité du calcul. Otte et al ⁹ ont étudié les propriétés structurales du système dans les conditions de pression et température ambiantes. Guo et Barnard ⁷ se sont intéressés aux différents paramètres calculatoires et à leur influence sur la structure du système. Ils ont notamment démontré l'importance de la prise en compte des forces de Van der Waals pour la stabilisation de la structure lamellaire de la lépidocrocite. En effet, la structure de la lépidocrocite est stabilisée principalement grâce aux liaisons hydrogène entre feuillets.

Plus récemment, Otte et al ^{8,14} ont étudié l'adsorption de l'eau et de l'arsenate sur la surface (010) de la lépidocrocite. Jusqu'ici, il n'y a eu aucune simulation des fréquences vibrationnelles des structures calculées.

L'objectif de cette partie est de pouvoir identifier les espèces adsorbées sur la lépidocrocite lors de la sorption des ions Mo(VI) durant les expériences par infrarouge *in situ* (Chapitre III), à l'aide de la DFT. Après une étude de la structure et de la surface (010) du système lépidocrocite, l'adsorption de différents complexes de molybdène sur la surface a été étudiée et les spectres vibrationnels des structures obtenus ont été comparés aux spectres expérimentaux.

2. ETUDE STRUCTURALE

2.a. LE VOLUME

La lépidocrocite a une structure orthorhombique (groupe d'espace Cmc2₁) sous forme d'une double chaîne d'octaèdres Fe(O,OH)₆ alignés perpendiculairement à la direction [010]. La double chaîne forme des feuillets reliés entre eux par des liaisons hydrogènes qui stabilisent la structure. La structure initiale utilisée pour les calculs est celle déterminée par Christensen et al ³² à l'aide de la diffraction des neutrons. Les paramètres de maille sont : $a = 3,08 \text{ \AA}$, $b = 12,50 \text{ \AA}$ et $c = 3,87 \text{ \AA}$ comme détaillé dans le Chapitre III.

Une optimisation de la structure de la lépidocrocite a été effectuée. Nous avons utilisé les paramètres déterminés par Guo et Barnard ⁷ pour nos calculs. Nous avons utilisé l'approche DFT+U, dans le cadre de l'approximation GGA, un pseudo potentiel PAW, avec la fonctionnelle PBE et en prenant en compte les forces de Van der Waals. ³³

La méthode DFT+U a déjà été utilisée dans la littérature pour étudier les oxydes de fer comme la magnétite, ^{1,2} l'hématite, ^{3,10} la goethite, ³⁴ et la maghémite, ³⁵ pour lesquels le paramètre U varie entre 2 et 5 eV. D'une manière générale, un $U = 5 \text{ eV}$ est le meilleur

compromis pour reproduire la bande de GAP électronique (bandes de conduction/valence) expérimental d'environ 2 eV des hydroxydes de fer.⁷

L'impact de la grille de point k sur la convergence électronique a été testé à travers trois grilles : (4x1x4), (8x2x8) et (16x4x16). A partir de la grille (8x2x8), la fluctuation d'énergie est inférieure à 10^{-4} eV pour la cellule. Nous avons donc choisi cette grille de point k pour les calculs du volume.

D'après Guo et Barnard,⁷ une valeur d'énergie de coupure de 800 eV permet d'obtenir une convergence très précise avec un bon compromis du temps de calcul pour les volumes d'oxyde de fer (1,0 meV/at).

La lépidocrocite est un hydroxyde de fer antiferromagnétique. Les différentes possibilités d'antiferromagnétisme du volume ont été étudiées par Guo et Barnard.⁷ Ils ont déterminé que la lépidocrocite était caractérisée par des spins antiparallèles dans et entre le feuillet.

La structure optimisée du volume de la lépidocrocite est présentée Fig. 10. La couleur des atomes de fer (bleu et vert) correspond à leurs états de spin respectif pour obtenir une structure antiferromagnétique. Les paramètres de maille obtenus : $a = 3,09 \text{ \AA}$, $b = 12,54 \text{ \AA}$ et $c = 3,88 \text{ \AA}$ sont du même ordre de grandeurs que ceux de l'expérimental.

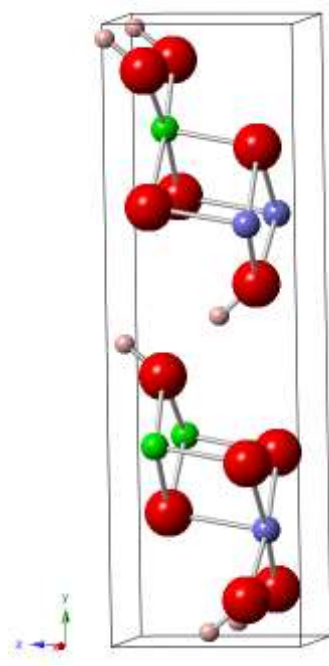


Fig. 10 Volume de la lépidocrocite optimisé, et structure magnétique (bleu = +, vert = -)

Les fréquences vibrationnelles du volume de la lépidocrocite ont été calculées avec une grille de point k centrée sur Γ (1x1x1) afin de limiter le temps de calcul. Le spectre théorique est comparé au spectre expérimental obtenu par ATR-FTIR sur la Fig. 11. Le spectre calculé obtenu présente bien trois bandes entre 1200 et 725 cm^{-1} mais avec un décalage allant de 12 à 58 cm^{-1} et des intensités qui ne reproduisent pas celles du solide expérimental. En effet, le calcul ne prend en compte que le volume interne de la lépidocrocite alors que le solide réel est composé également de surface ayant une forte influence sur les vibrations.

Cependant le calcul permet, pour la première fois, de valider par DFT l'attribution des bandes de vibrations expérimentales de la lépidocrocite. Le pic à 1021 cm^{-1} provient donc de la vibration de déformation dans le plan (010) des groupements OH et celles à 1155 et 748 cm^{-1} proviennent des vibrations de déformations hors du plan.

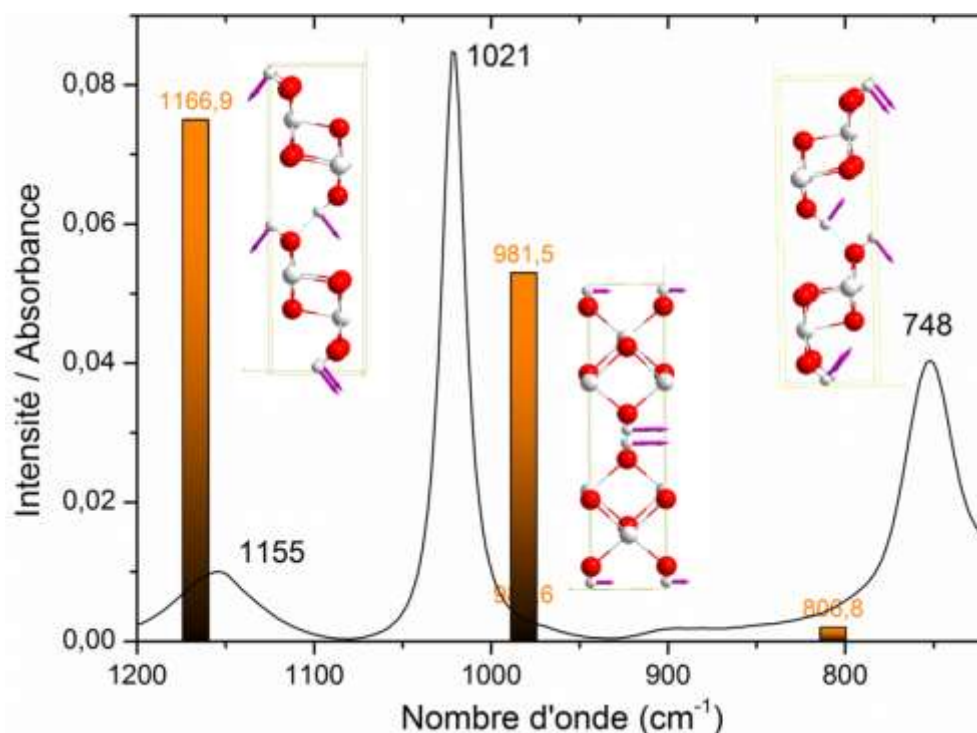


Fig. 11 Spectre vibrationnel théorique comparé au spectre expérimental de la lépidocrocite

2.b. LA SURFACE (010)

La surface majoritaire et aussi la plus réactive de la lépidocrocite est la face (010). Cette surface ne présente que des sites d'adsorption binucléaires. Pour une cellule (2x2), il y a quatre sites d'adsorption possible (Fig. 12). La surface est constituée d'octaèdres déformés dont les liaisons longues ($2,12\text{ Å}$) sont dirigées vers le volume intérieur et les liaisons courtes vers la surface ($2,02\text{ Å}$). Les sites d'adsorption sont séparés par une petite distance de $3,09\text{ Å}$ sur l'arrête d'un octaèdre et par une grande distance de $3,88\text{ Å}$ entre deux sommets.

Otte et al.⁸ ont étudié les différentes terminaisons possibles de la surface (010). La surface hydroxylée est la plus stable et les octaèdres de la subsurface ne sont pas affectés par un changement de la surface. L'ajout d'un proton sur la surface a tendance à augmenter la distance Fe – OH₂ ($2,39\text{ Å}$) tandis qu'une surface sans hydrogène induit une diminution de la distance Fe – O ($1,85\text{ Å}$). Ainsi, lors de la sorption d'ions sur la surface, seuls les 6 premiers plans seront libérés permettant un bon compromis entre le temps de calcul et la convergence.

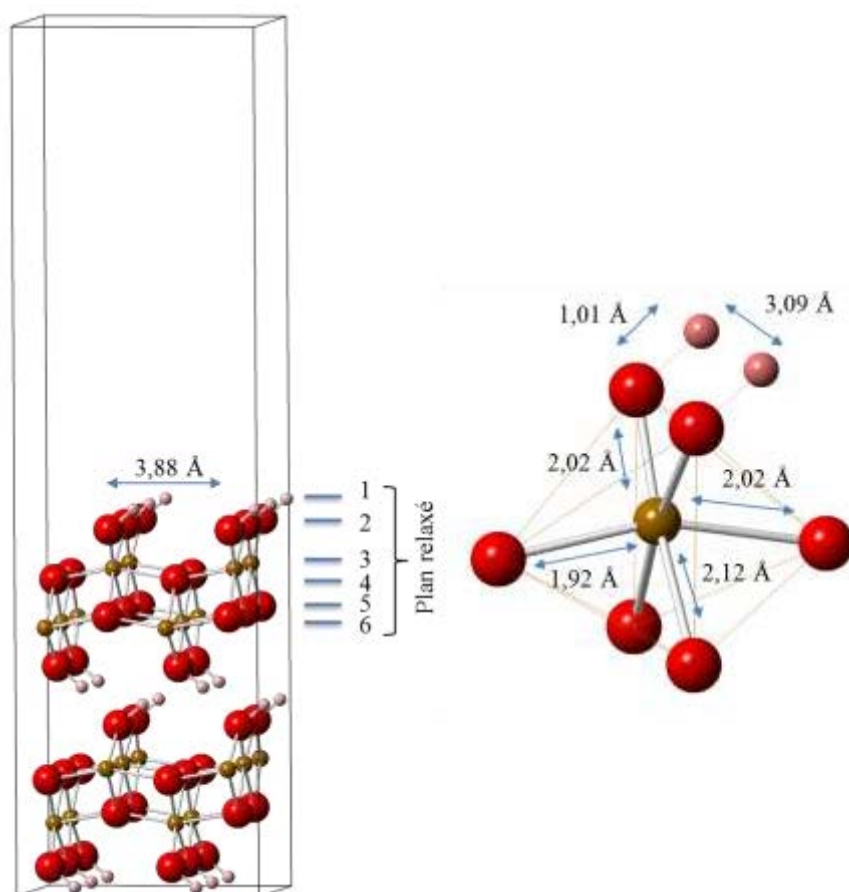


Fig. 12 Surface (010) de la lépidocrocite

3. ETUDE DE L'ADSORPTION DE SURFACE

La sorption des ions molybdate sur la surface (010) de la lépidocrocite a été étudiée en utilisant des conditions de calcul identiques à celles utilisées dans le cas de l'optimisation du volume, excepté pour le nombre de point k dont la grille a été réduite au point Γ (1x1x1).

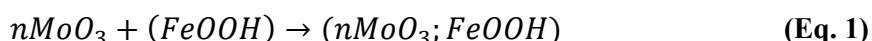
Les ions molybdate (MoO_4^{2-}) présentent des distances d'arêtes (entre 2,876 et 3,025 Å) parfaitement compatibles avec l'adsorption sur la surface (010) par les arêtes des octaèdres de fer. Les complexes octaédriques du molybdate présentent des distances d'arêtes plus faibles (de 2,472 à 2,895 Å) mais avec des distances entre deux sommets de complexes compatibles avec l'adsorption sur tous les sites de la lépidocrocite dans le cas d'une polymérisation (3,039 à 3,850 Å).

De nombreuses configurations ont donc été testées sur la surface (monodentate, bidentate) pour les deux types de complexes possibles : tétraédrique et octaédrique. Le taux de recouvrement a été testé en ajoutant plus de complexes sur la surface, et l'influence de la terminaison de surface sur l'adsorption a également été étudiée. Les spectres vibrationnels des structures stables ont été calculés et comparés aux spectres expérimentaux.

3.a. ENERGIE D'ADSORPTION

Le calcul des énergies d'adsorption n'est possible que dans le cas de la sorption d'espèces non chargées. C'est-à-dire qu'on ne peut utiliser que l'énergie d'espèces non chargées lors du calcul des énergies d'adsorption. De plus, on ne peut comparer les énergies d'adsorption entre elles que dans le cas de systèmes de même charge. Lors de la sorption d'ions polymériques, la charge de surface devient trop importante et l'énergie d'adsorption ne peut plus être estimée.

Lors de la sorption des ions molybdate sur la surface, il est possible de simplifier l'équation de réaction en ne prenant en compte que des espèces neutres dans le système. L'équation de réaction de l'adsorption devient donc :



où n représente le nombre de complexe de molybdène adsorbé sur la surface.

L'énergie d'adsorption par molécule adsorbée (en eV) est alors donnée par l'équation suivante :

$$E_{ads} = \frac{1}{n} (E_{surface-adsorbé} - E_{surface-ini} - nE_{\text{MoO}_3}) \quad (\text{Eq. 2})$$

avec $E_{surface-ini}$ et $E_{surface-adsorbé}$ les énergies électroniques totales de la surface avant et après adsorption et E_{MoO_3} l'énergie électronique totale du complexe MoO_3 . Une énergie d'adsorption E_{ads} négative indique un processus exothermique ($\Delta H < 0$; approximer $\Delta E = \Delta H$ signifie que ΔPV et ΔZPE sont négligés).

Les énergies électroniques totales des espèces isolées nécessaires comme énergies de références, ont été calculées dans des cellules de $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$.

3.b. GEOMETRIES D'ADSORPTION ET STABILITES DES COMPLEXES

Différents paramètres ont été étudiés lors de l'adsorption des ions molybdate sur la surface (010) de la lépidocrocite avec une cellule de 2×2 . Au total, 18 configurations ont été calculées pour l'adsorption du complexe tétraédrique sur la surface. Deux géométries d'adsorption ont été testées : monodentate et bidentate. L'influence du taux de recouvrement a été étudiée en ajoutant un second complexe sur la surface, et l'impact du pH a été simulé en jouant sur l'état de protonation du complexe et/ou de la surface. Les résultats des différentes configurations étudiées sont présentés dans le Tableau 2.

Les réactions de surfaces utilisées pour calculer les énergies d'adsorption sont développées en Annexe E. A partir des énergies DFT, nous avons extrapolé à des systèmes chargés représentatifs des conditions expérimentales. Dans cette évaluation, les ΔH de formation de la surface chargée (adsorption / désorption de proton) n'ont pas été estimés. De même, il est à noter que le ΔE_{DFT} est calculé sur des surfaces neutres (par exemple pour FeOOH , les OH sont des radicaux) et extrapolé aux surfaces chargées. Malgré le caractère imparfait de cette approximation, nous allons voir que ces évaluations nous permettront d'obtenir des conclusions importantes.

**Tableau 2 Configurations de l'adsorption des ions molybdate sur la surface (010) de la
lépidocrocite**

Sorption	Surface initiale	Adsorbat	Surface adsorbée	E_{ads} (eV)
Mono	HO+Fe/Fe+OH	+ MoO ₃	→ HO+Fe/Fe+O-MoO ₃	$+\frac{1}{2}H_2$ -3,472
Mono+H	HO+Fe/Fe+OH	+ HMoO ₃	→ HO+Fe/Fe+O-MoO ₃ H	$+\frac{1}{2}H_2$ -3,981
Mono+H₂	HO+Fe/Fe+OH	+ H ₂ MoO ₃	→ HO+Fe/Fe+O-MoO ₃ H ₂	$+\frac{1}{2}H_2$ -2,288
2 Mono	HO+Fe/Fe+OH	+ 2MoO ₃	→ MoO ₃ -O+Fe/Fe+O-MoO ₃	$+H_2$ -2,612
2 Mono+H	HO+Fe/Fe+OH	+ 2HMoO ₃	→ HMoO ₃ -O+Fe/Fe+O-MoO ₃ H	$+H_2$ -3,874
2 Mono liés	HO+Fe/Fe+OH	+ 2MoO ₃	→ Fe-O-MoO ₂ -O-MoO ₂ -O-Fe	$+H_2O$ 3,093
Mono-O	O+Fe/Fe+O	+ MoO ₃	→ O+Fe/Fe+O-MoO ₃	0,434
Mono+H-O	O+Fe/Fe+O	+ HMoO ₃	→ O+Fe/Fe+O-MoO ₃ H	-0,852
Mono-H₂O	H ₂ O+Fe/Fe+OH ₂	+ MoO ₃	→ H ₂ O+Fe/Fe+O-MoO ₃ H	$+\frac{1}{2}H_2$ -2,466
Mono+H-H₂O	H ₂ O+Fe/Fe+OH ₂	+ HMoO ₃	→ H ₂ O+Fe/Fe+O-MoO ₃ H	$+H_2$ -0,795
2 Mono-H₂O	H ₂ O+Fe/Fe+OH ₂	+ 2MoO ₃	→ HMoO ₃ -O+Fe/Fe+O-MoO ₃ H	$+H_2$ -3,740
2 Mono+H-H₂O	H ₂ O+Fe/Fe+OH ₂	+ 2HMoO ₃	→ HMoO ₃ -O+Fe/Fe+O-MoO ₃ H	$+2H_2$ -3,465
Mono+H₂-H₂O	H ₂ O+Fe/Fe+OH ₂	+ H ₂ MoO ₃	→ H ₂ O+Fe/Fe+O-MoO ₃ H ₂	$+H_2$ 1,129
Bid	HO+Fe/Fe+OH	+ MoO ₃	→ Fe-O-MoO ₂ -O-Fe	$+H_2O$ -3,034
2 Bid liés	HO+Fe/Fe+OH	+ 2MoO ₃	→ Fe-O-MoO ₂ -O-MoO ₂ -O-Fe	$+2H_2O$ -0,747
2 Bid 2 lignes	2*HO+Fe/Fe+OH	+ 2MoO ₃	→ 2*Fe-O-MoO ₂ -O-Fe	$+2H_2O$ -2,582
Bid-O	O+Fe/Fe+O	+ MoO ₃	→ Fe-O-MoO ₂ -O-Fe	$+\frac{1}{2}O_2$ -0,853
Bid-H₂O	H ₂ O+Fe/Fe+OH ₂	+ MoO ₃	→ Fe-O-MoO ₂ -O-Fe	$+H_2O$ $+H_2$ -1,534

Où Mono = monodentate; Bid = bidentate; Mono+H = monodentate avec un H; Mono+H₂ = monodentate avec 2 H; -O = adsorption sur la surface sans hydroxyles; -H₂O = adsorption sur la surface complètement hydratée.

L'adsorption monodentate binucléaire du molybdate sur l'un des quatre sites d'adsorption de la surface (Mono) est déjà une structure stable : $E_{ads} = -3,472$ eV. La protonation de ce complexe (Mono+H) stabilise encore l'adsorption : $E_{ads} = -3,981$ eV. En effet, la protonation

du complexe permet de neutraliser la surface et donc d'obtenir une énergie plus basse. A contrario, l'ajout d'un autre proton sur le complexe (Mono+H₂) déstabilise le système : $E_{ads} = -2,288$ eV, puisque les complexes de molybdène avec une densité de charge négative sont beaucoup plus stables.²⁷ L'adsorption du complexe en bidentate binucléaire est moins stable que le monodentate : $E_{ads} = -3,034$ eV. En effet, lors de l'adsorption en complexe monodentate, il y a formation de liaisons hydrogène entre les hydroxyles de la surface et le complexe, ce qui stabilise le système.

La sorption sur la surface totalement déprotonée n'est pas stable avec une énergie d'adsorption positive dans le cas du monodentate : $E_{ads} = 0,434$ eV. Celle-ci est légèrement stabilisée grâce à la protonation du complexe : $E_{ads} = -0,852$ eV. Inversement à la surface hydroxylée, l'adsorption par un complexe bidentate sera privilégiée lorsque la surface est totalement déprotonée. Ces résultats valident la théorie selon laquelle l'adsorption d'un anion est difficile à pH > PZC (point de charge nulle).

Sur la surface hydratée, l'adsorption du complexe monodentate est plus stable ($E_{ads} = -2,466$ eV) que celle du bidentate ($E_{ads} = -1,534$ eV), mais contrairement aux deux autres types de surface, la protonation du complexe monodentate déstabilise le système ($E_{ads} = -0,795$ eV). En effet, il y a migration d'un proton de la surface vers le complexe monodentate lors de l'adsorption. Cet effet, n'est pas possible si le complexe est déjà protoné ce qui induit une augmentation de l'énergie nécessaire pour la stabilisation du système.

Augmenter la concentration d'ion molybdate sur la surface change l'énergie d'adsorption. Ainsi, sur la surface hydroxylée, le taux de recouvrement maximal est le plus stable lors de la sorption des complexes monodentates protonés ($E_{ads} = -3,874$ eV) avec des groupements hydroxyles entre chaque complexes. Cette configuration est d'ailleurs la plus faible en énergie, pour ce taux de recouvrement, puisque la protonation de la surface augmente les répulsions électrostatiques et donc introduit une légère baisse de la stabilisation ($E_{ads} = -3,740$). La surface totalement déprotonée n'est pas stable lors de l'augmentation de la concentration en ions sur la surface.

La polymérisation de surface par les tétraèdres a également été testée pour les complexes monodentate et bidentate. Globalement la liaisons des complexes ne permet pas de former des systèmes stables et entraine généralement la destruction de la structure. La polymérisation de surface des complexes tétraédriques est donc peu probable.

Les distances et angles $Fe - \widehat{O} - Mo$ (θ) des systèmes adsorbés les plus stables ont été reporté Tableau 3. Il est assez facile de discriminer la géométrie d'adsorption entre le mono- ou bidentate à l'aide de la distance Fe – Mo. Pour un complexe bidentate cette distance ainsi que l'angle $Fe - \widehat{O} - Mo$ sont relativement faibles (2,80 Å ; 86°). Lors de la sorption d'un complexe monodentate, la distance Fe – O et l'angle θ sont plus élevés mais avec une forte variation selon l'état de protonation (3,38 à 3,64 Å, 117 à 136°). En effet, l'augmentation du taux de recouvrement et de la protonation du complexe augmente l'écart entre les atomes de

fer et de molybdène. La protonation de la surface crée une forte dissymétrie de la surface avec parfois des liaisons Fe – O de la surface très longues, voir un départ de H₂O de la surface.

Globalement, la liaison Mo – OH est plus longue que les liaisons Mo – O du complexe. Cette protonation du complexe induit également une augmentation de la distance Fe – O de la surface. Cet effet est encore plus important avec la surface hydratée.

Ces résultats démontrent que l'état de protonation du complexe, le taux de recouvrement et les groupements fonctionnels de surface sont les facteurs principaux qui influencent la longueur des liaisons lors de l'adsorption de surface. Otte et al ¹⁴ ont observé un phénomène similaire et ont pu même démontrer lors de l'adsorption de l'arsenate que le critère de la longueurs de liaisons Fe – M n'était pas significativement représentatif du mode d'adsorption sur les hydroxydes de fer.

Ainsi, les structures les plus stables ont été obtenus sur la surface (010) hydroxylée de la lepidocrocite. Les quatre structures avec l'énergie d'adsorption la plus basse sont représentés Fig. 13.

Tableau 3 Distances et angles $Fe - \overline{O} - Mo$ (θ) des complexes adsorbés les plus stables sur la lepidocrocite

Sorption	d_{Fe-Mo} (Å) ; θ°	d_{Mo-O} (Å)	d_{Fe-O} (Å)
Mono	3,45 ; 124°	1,94/1,75/1,79/1,72	1,96
Mono+H	3,50/3,56 ; 127/131°	1,84/1,72/1,74/1,90	2,07
Mono+H₂	3,53/3,56 ; 128/131°	1,85/1,72/1,95/1,93	2,07
2 Mono	3,48 ; 124/131°	1,94/1,76	1,96
2 Mono+H	3,47/3,62 ; 124/136°	1,86/1,72/1,74	2,02/2,06
Bid	2,80 ; 87°	1,88/1,73	2,16
Mono-H₂O	3,38/3,59 ; 117/136°	1,82/1,75/1,86	2,04/2,12
2 Mono-H₂O	3,50/3,59 ; 127/131°	1,84/1,72/1,76/1,87	2,01/2,13
2 Mono+H-H₂O	3,44/3,64 ; 119/135°	1,83/1,74/1,76/1,87	2,15
Bid-H₂O	2,83 ; 86°	1,83/1,74/1,80	2,30

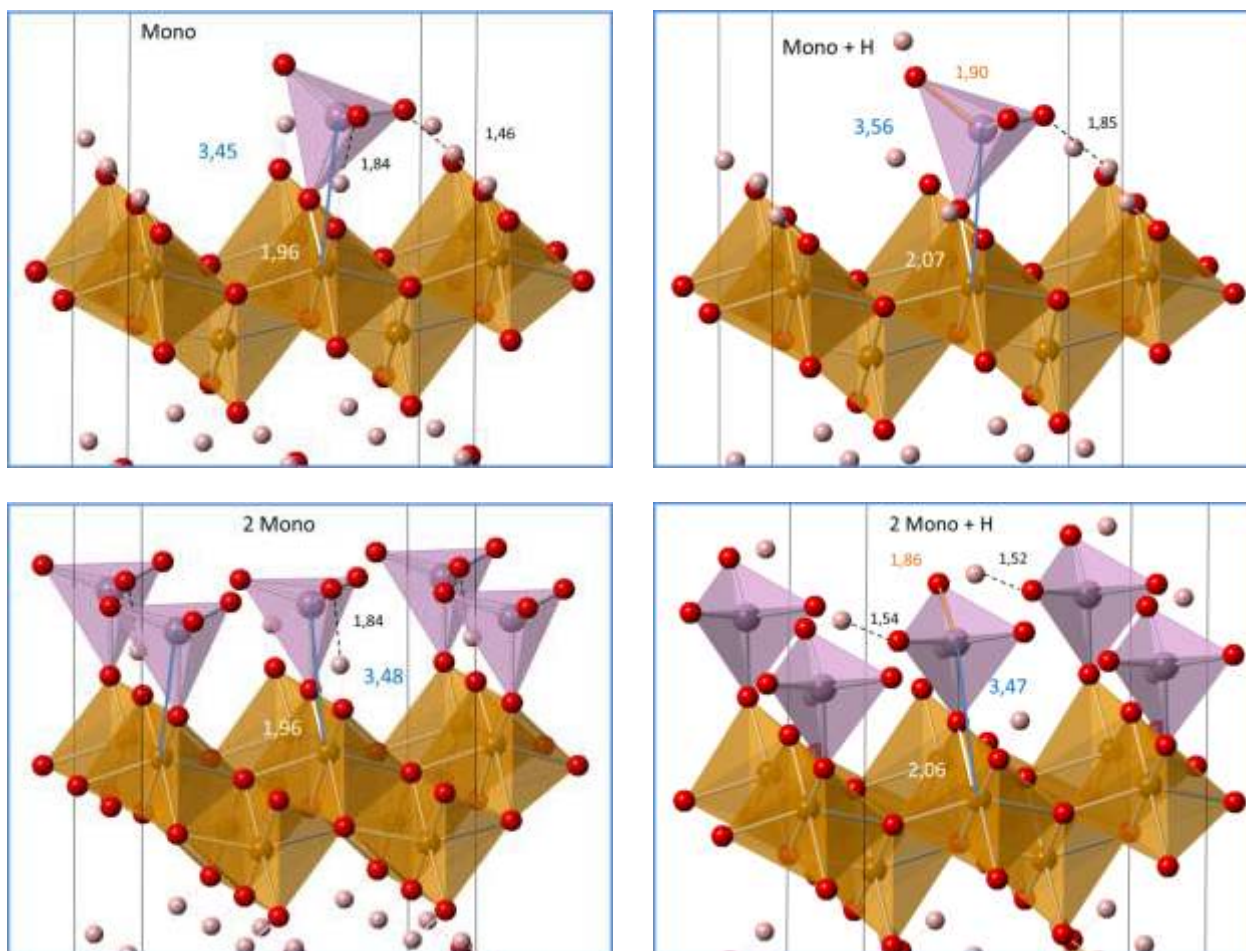


Fig. 13 Structures optimisées des configurations les plus stables sur la surface (010) de la lépidocrocite

Trois configurations d'adsorption ont été testées avec les complexes octaédriques : monodentate, bidentate lié par les sommets ou par le côté du complexe. Dans les trois cas, la structure s'est invariablement décomposée en un complexe tétraédrique monodentate avec une molécule d'oxygène dégazée. L'adsorption directe sur la surface d'un polyanion de la solution entraîne également la destruction de la structure. L'adsorption directe d'un complexe octaédrique est donc peu probable.

Cependant, le remplacement d'une couche de fer par du molybdène permet la création d'une monocouche d'octaèdres stables (Fig. 14). Les octaèdres obtenus sont très déformés et il y a une forte augmentation de la distance Fe – Mo (2,27 Å) due aux répulsions électrostatiques. La création de la monocouche directement sur la surface, c'est-à-dire la formation d'une épitaxie, est par contre complètement instable et induit une perte de structure.

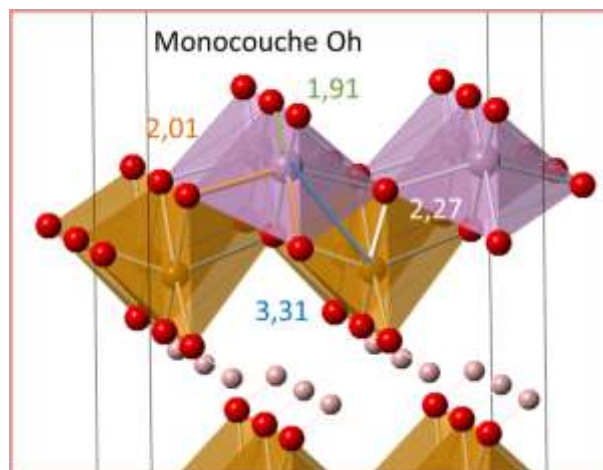


Fig. 14 Structure de la monocouche octaédrique

3.c. SPECTRES VIBRATIONNELS

Les spectres expérimentaux ont été effectués en mode *in situ* avec le *background* effectué sur le solide et l'eau (Chapitre III : Fig. 20). De ce fait, les spectres enregistrés ne correspondent qu'aux complexes adsorbés sur la surface. Afin de pouvoir comparer les spectres vibrationnels à ceux obtenus par l'expérience, les atomes de la surface de la lépidocrocite, c'est-à-dire les octaèdres ferreux et les protons de la surface, ont été gelés de manière à n'obtenir que le spectre des complexes adsorbés. Les spectres vibrationnels des structures les plus stables déterminées précédemment ont été calculés et sont présentés Fig. 15.

Les spectres obtenus sont assez simples et présentent de 3 à 4 pics dans la zone d'intérêt des complexes molybdate : entre 1000 et 800 cm^{-1} . La sorption du complexe monodentate (Mono) présente deux bandes d'élongations antisymétriques à 906 et 824 cm^{-1} . Lorsqu'un proton est ajouté au complexe (Mono+ H), on peut observer un décalage des bandes vers des nombres d'ondes plus élevés (944 et 887 cm^{-1}) et une inversion des intensités des bandes.

Dans le cas du taux de recouvrement maximal avec 2 complexes monodentate (2 Mono), il y a un éclatement total des bandes de vibrations ν_3 et un décalage vers les nombres d'onde plus faibles. L'environnement des oxygènes du complexe est donc différent pour chacun. Cette configuration est la moins stable des quatre structures déterminées et présente plus de bandes que celles observées expérimentalement (Chapitre III : Fig. 20). Avec un proton sur le complexe (2 Mono+H), on retrouve une configuration semblable au Mono+H simple mais avec un écart entre les bandes plus faible. Globalement, lorsqu'il y a protonation du complexe on observe une diminution de l'écart des bandes et une augmentation des bandes vers les nombres d'onde plus élevés.

Les quatre spectres présentent une bande de vibration d'élongation symétrique (ν_1) relativement intense. Cette bande n'est normalement visible qu'en spectroscopie Raman mais peut devenir active en infrarouge avec une intensité relativement faible. L'intensité importante de cette bande peut provenir d'un défaut dans la méthode de calcul et dans la sur-

simplification du modèle (protons de la surface gelés, absence de prise en compte des forces de Van der Waals et de la symétrie du complexe dans le calcul et/ou absence de molécules de solvant). Ainsi, la simulation des vibrations des protons est très difficile par cette méthode. Ce type de problème a été par ailleurs observé par Karháněk et al.²¹ Nous considérerons donc dans la suite de cette thèse que la surestimation de l'intensité de la vibration d'élongation symétrique (ν_1) est un artefact de calcul.

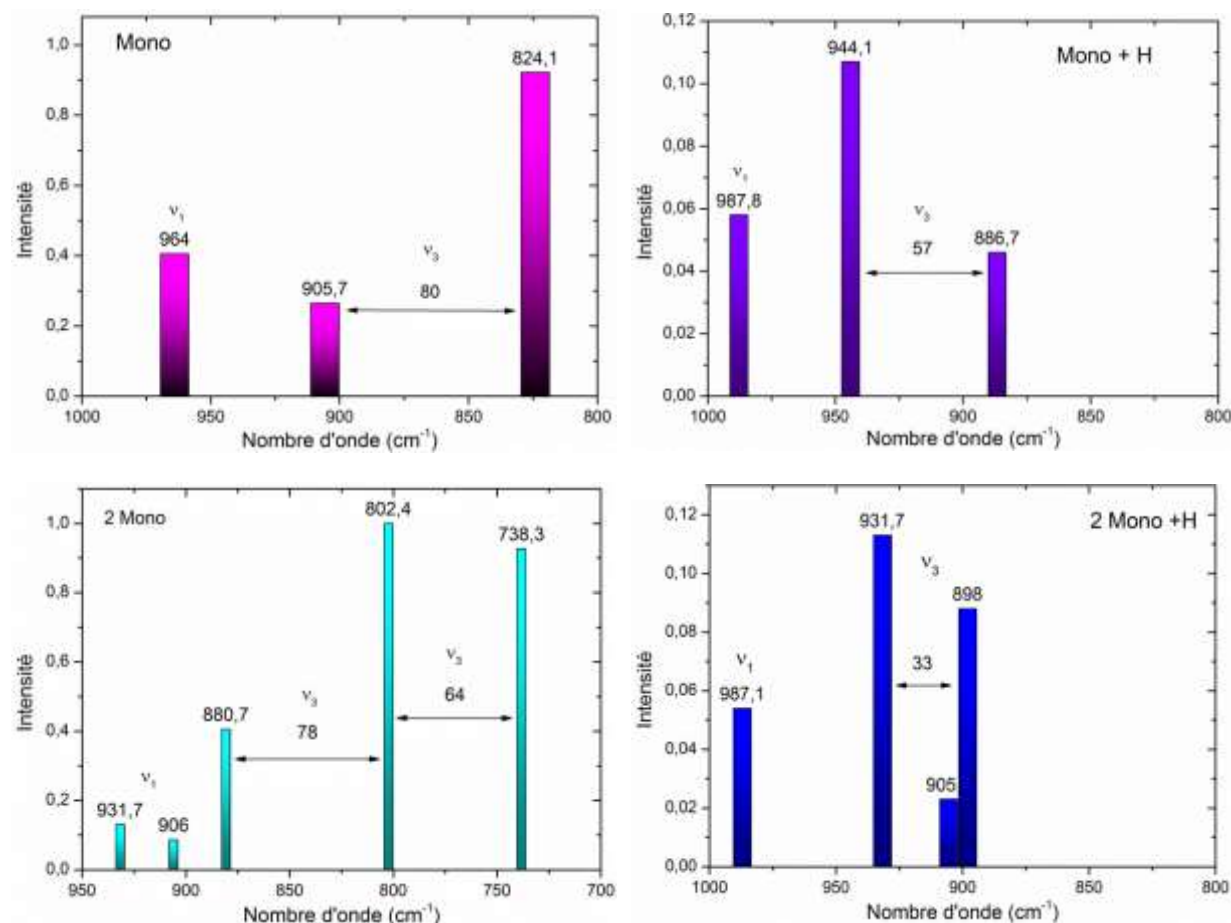


Fig. 15 Spectres vibrationnels des structures les plus stables sur la surface (010) de la lépidocrocite

Les spectres vibrationnels du complexe bidentate (Bid) et de la monocouche octaédrique ont également été simulés. Les spectres obtenus ne correspondent pas à ceux observés expérimentalement. Le complexe bidentate présente plusieurs bandes d'intensités faibles étendues sur la gamme 1000 – 600 cm^{-1} tandis que la monocouche ne présente que deux bande à 1169 et 732 cm^{-1} (spectres non montrés). Il n'y a donc ni complexe bidentate ni monocouche octaédrique sur la surface (010) de la lépidocrocite.

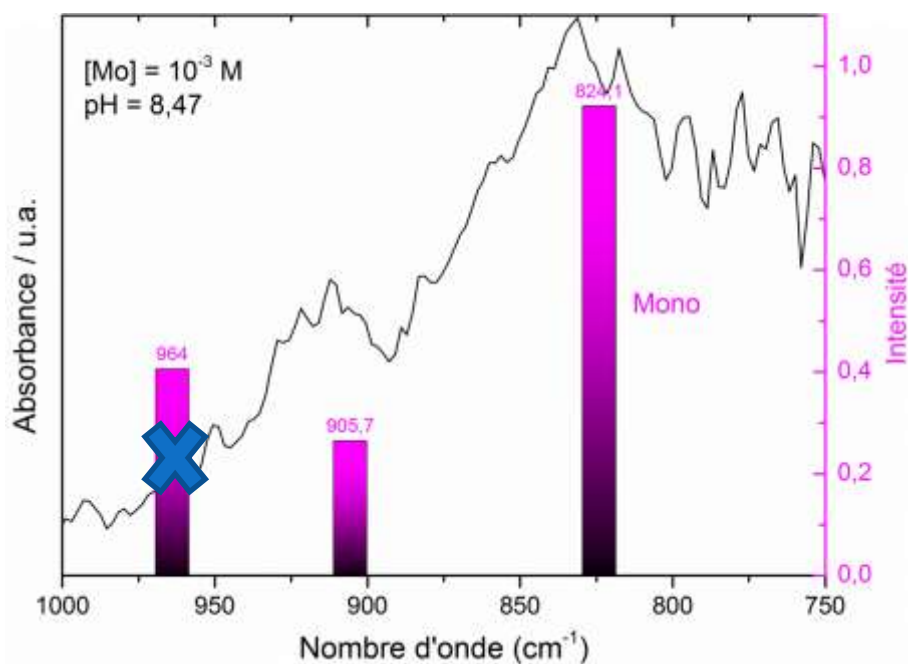


Fig. 16 Comparaison du spectre vibrationnel du complexe monodentate avec le spectre expérimental à pH basique

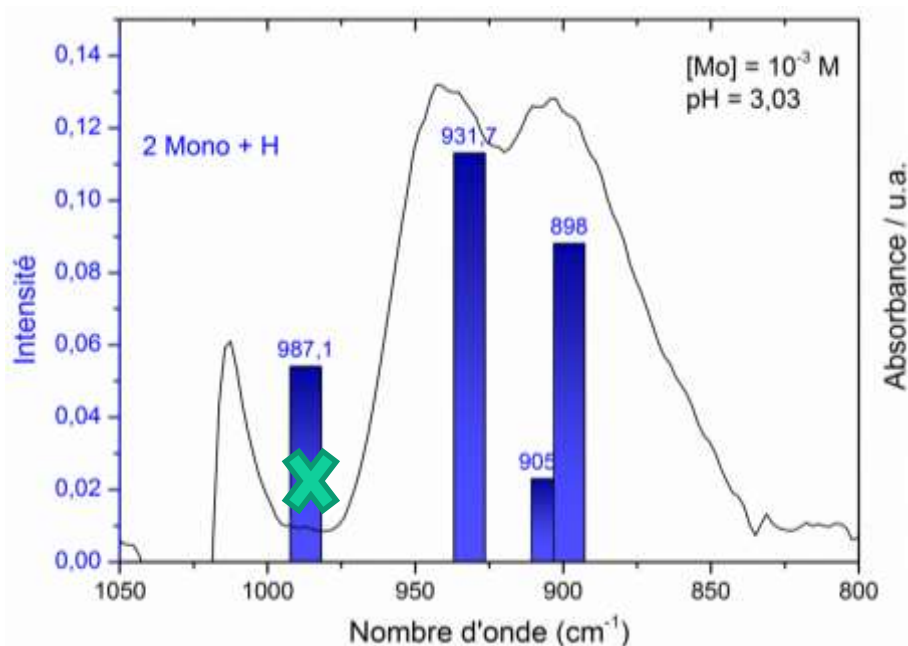


Fig. 17 Spectre vibrationnel du taux de recouvrement maximal avec des complexes monodentate protonés comparé au spectre expérimental à pH acide

Les spectres calculés des structures monodentate ont été comparés aux spectres expérimentaux. Deux des spectres calculés présentent une très bonne corrélation avec ceux mesurés à des conditions différentes (Fig. 16 et Fig. 17). L'adsorption d'un complexe monodentate correspond très bien à l'adsorption des ions à pH basique (pH 8,47) tandis que le taux de recouvrement maximal avec des complexes monodentate protonés correspond à la

sorption à pH acide (pH 3,03). Il y aurait donc augmentation du taux de recouvrement et protonation du complexe monodentate adsorbé lorsque le pH diminue.

Les complexes obtenus sont donc penchés sur la surface du fait de la formation des liaisons hydrogène induisant une différenciation de l'orientation des vibrations par rapport à la surface. Cet effet est d'autant plus fort lors de la protonation du complexe. Ainsi, la vibration d'élongation Mo-OH (898 cm^{-1}) est orientée perpendiculairement à la surface de la lépidocrocite tandis que l'autre n'a pas de plan privilégié. Ces résultats confirment donc l'observation effectuée expérimentalement à l'aide du polariseur dans le Chapitre III.

La comparaison des spectres obtenus dans l'eau légère et l'eau lourde est une technique indirecte usuelle³⁶⁻³⁸ pour distinguer les espèces comportant des protons dans leur structure. Nous avons cherché à simuler ce protocole en calculant le spectre de complexe monodentates protonés à taux de recouvrement maximal en remplaçant les protons par des deutériums. On peut voir sur la Fig. 18 que l'une des bandes antisymétriques des complexes est décalée de -160 cm^{-1} , correspondant à la vibration Mo – OD. En effet, lorsque le deutérium remplace un proton, la vibration nécessite plus d'énergie. On observe donc un décalage vers les plus bas nombres d'onde des vibrations corrélées avec le deutérium.^{36,37}

Ainsi, pour valider expérimentalement la protonation du complexe adsorbé il suffirait d'effectuer la même adsorption mais dans du D_2O . Cette expérience n'a malheureusement pas pu avoir lieu durant cette thèse.

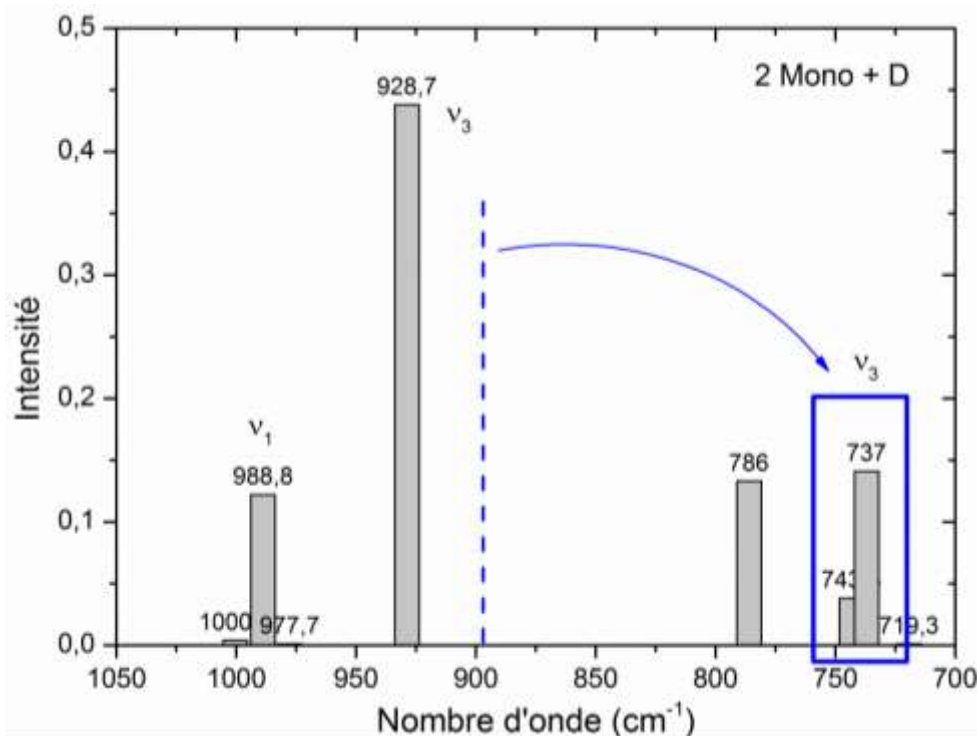


Fig. 18 Spectre vibrationnel du taux de recouvrement maximal avec des complexes monodentates deutérés et comparaison avec les complexes hydrogénés

4. CONCLUSION

L'adsorption des ions Mo(VI) sur la surface (010) de la lépidocrocite s'effectue par des complexes tétraédriques monodentate. L'étude du taux de recouvrement et du pH ont permis de déterminer le comportement des ions adsorbés durant l'expérience. Ainsi, les ions molybdate s'adsorbent en complexes monodentate en solution basique, puis les complexes se protonent lorsqu'il y a une augmentation du taux de recouvrement et lorsque le pH diminue. On obtient au final une alternance sur la surface des complexes monodentate binucléaires protonés et des groupements hydroxyles de surface. La formation de liaisons hydrogène avec les hydroxyles de surface mais également entre adsorbats voisins joue un rôle important dans la stabilisation des complexes et dans les vibrations qui en sont induites.

IV L'HEMATITE

1. INTRODUCTION

L'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est l'une des formes thermodynamiquement les plus stables des oxydes de fer.³⁹ De nombreuses études DFT se sont intéressées depuis quelques années à sa structure et notamment à la face (0001) qui est la surface prédominante de l'hématite.^{3,7,10,40,41}

Les études d'adsorption sur l'hématite ont commencé par l'adsorption de molécules d'eau,^{11,12,42} puis les chercheurs se sont penchés sur des molécules d'intérêt comme les métaux lourds et autres polluants (As, Pb, Cr...) formant des systèmes adsorbés relativement simples.^{13,43,44}

Nous avons vu expérimentalement dans le Chapitre III que les ions Mo(VI) polymérisent sur la surface de l'hématite. Modéliser une polymérisation de surface reste très compliqué et a récemment été effectué lors d'une étude de l'adsorption du cobalt (II) sur l'alumine.⁴⁵ L'objectif de ce travail est de comprendre l'impact de la structure des espèces adsorbées sur la surface, sur les spectres vibrationnels, afin d'identifier les différentes possibilités structure des complexes adsorbés lors de l'expérience effectuée précédemment.

2. ETUDE STRUCTURALE

2.a. LE VOLUME

Comme détaillé dans le Chapitre III, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a une structure hexagonale compacte (groupe d'espace $R\bar{3}c$) avec $2/3$ des sites octaédriques occupés par les atomes de fer (Fe^{3+}) et dont les paramètres de maille déterminés expérimentalement sont : $a = 5,034$, $c = 13,75$ Å. Le volume contient 12 atomes de fer et 18 atomes d'oxygène.

Les mêmes conditions de calcul que celles pour l'étude de la lépidocrocite ont été utilisées pour l'hématite. Ainsi, nous avons utilisé la méthode GGA+U ($U = 5$ eV) en prenant en compte les forces de Van der Waals, le magnétisme et une énergie de coupure de 800 eV.

L'hématite est un oxyde de fer isolant et antiferromagnétique. Guo et Barnard ⁷ ont étudié les différentes possibilités d'orientation des spins pour la structure et ont déterminé que la configuration la plus stable correspond à celle où tous les ions ferreux d'une même couche (perpendiculaire à l'axe (0001)) ont le même spin parallèle, tandis que les moments de spins sont antiparallèles entre différentes couches.

L'impact de la grille de point k sur la convergence a été testé pour le volume de l'hématite. Les essais sur trois grilles de points k : (2x2x1), (4x4x2) et (8x8x4) ont permis de déterminer que la grille optimale pour le calcul du volume est la (4x4x2). Nous avons donc choisi cette grille de point k pour les calculs de volume.

La structure optimisée du volume de l'hématite est présentée Fig. 19. La couleur des atomes de fer (bleu et vert) correspond à leurs états de spin respectif permettant d'obtenir la structure antiferromagnétique optimale. Les paramètres de maille obtenus : $a = 5,056 \text{ \AA}$ et $c = 13,71 \text{ \AA}$ sont du même ordre de grandeur que ceux de l'expérience.

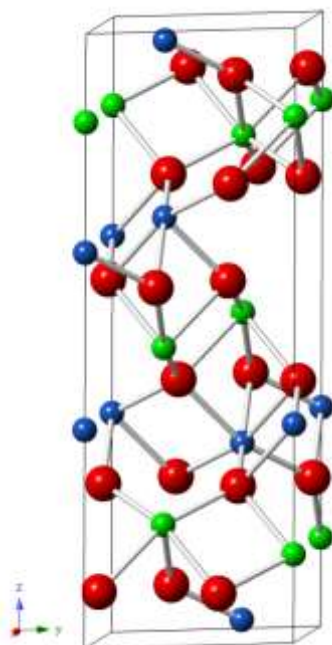


Fig. 19 Volume de l'hématite optimisé, et structure magnétique (bleu = +, vert = -)

2.b. LA SURFACE (0001)

La surface prédominante de l'hématite est la surface (0001). Il existe pour cet oxyde de fer trois terminaisons idéales : une terminaison par un demi-plan de fer ($\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$), une terminaison par un plan complet ($\text{Fe-Fe-Fe}_2\text{O}_3$) et une terminaison par un plan d'atomes d'oxygène ($\text{O}_3\text{-Fe-Fe-Fe}_2\text{O}_3$). Dans le cas de notre étude de l'adsorption de surface, nous cherchons à comprendre des phénomènes observés expérimentalement dans un milieu aqueux. Ainsi nous avons utilisé la surface de Fe_2O_3 terminée par un plan d'oxygène et protonée (Fig. 20). La neutralité du modèle a été préservée (un demi plan de Fe^{3+} a été substitué par 6 protons).

Pour une cellule (2x2), il y a plusieurs sites d'adsorption possibles (Fig. 20). La surface est composée d'octaèdres déformés comportant deux liaisons Fe – O distinctes (1,94 et 2,12 Å). Les octaèdres ne remplissant que 2/3 des sites, il existe un « trou » dans la surface permettant l'adsorption de complexe par les sommets des octaèdres séparés de 3,04 Å. Les autres sites de sorption sont situés sur les côtés des octaèdres de fer et sont séparés de 2,68 ou 3,04 Å.

Lors de l'adsorption d'ions sur la surface, seuls les 5 premiers plans seront libérés, ce qui est suffisant pour atteindre une convergence optimale pour cette surface, ¹⁰⁻¹² les atomes des plans sous-jacents seront gelés, pour reproduire le volume de Fe₂O₃.

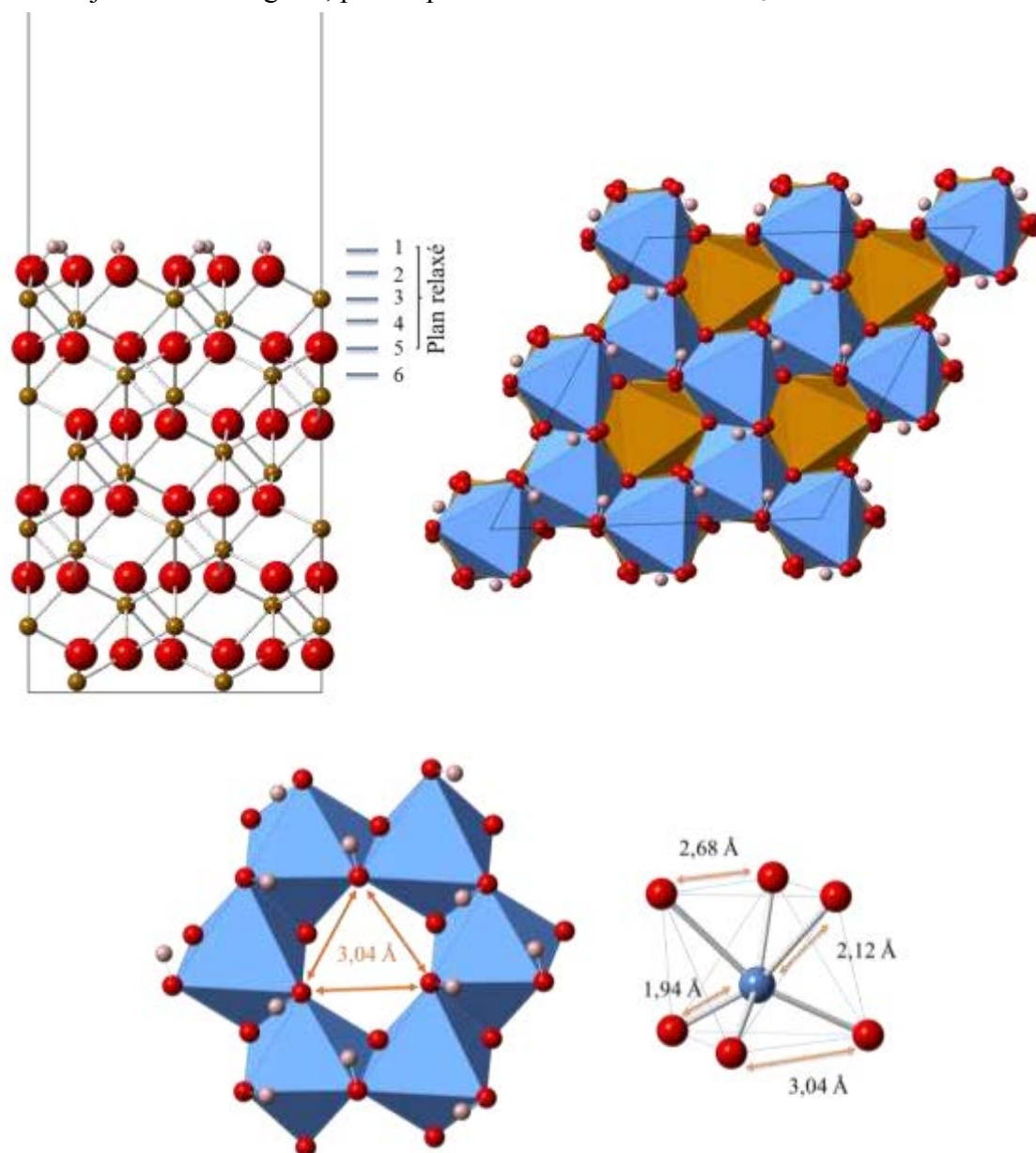


Fig. 20 Structure de la surface (0001) de l'hématite, les octaèdres bleus correspondent au premier plan de la surface

3. ETUDE DE L'ADSORPTION DE SURFACE

3.a. GEOMETRIES D'ADSORPTION

L'adsorption des ions molybdate sur la surface (0001) de l'hématite a été étudiée par modélisation numérique à l'aide du logiciel VASP. Les conditions de calcul sont les mêmes que celles utilisées dans le cas de l'optimisation du volume excepté pour le nombre de point k dont la grille a été réduite au point Γ (1x1x1) avec une cellule de 2x2.

Les ions molybdate et polymolybdate présentent des distances d'arêtes et entre sommets (entre 2,472 et 3,825 Å) parfaitement compatibles avec l'adsorption sur la surface (0001) pour toutes les configurations possibles.

De nombreuses structures ont été testées, notamment les complexes octaédriques pour tester la polymérisation, formant des systèmes très chargés. Le but de cette étude n'étant pas d'identifier le système le plus stable, puisque les possibilités de polymérisation sont très nombreuses, mais de comprendre l'influence de la structure des complexes sur les spectres vibrationnels, nous n'avons pas effectué d'étude énergétique. Les principales structures obtenues après optimisation et restant stables sont présentées Fig. 21 *a* et *b*. Les différentes distances et angles $Fe - \widehat{O} - Mo$ (θ) obtenu pour ces structures sont présentées Tableau 4.

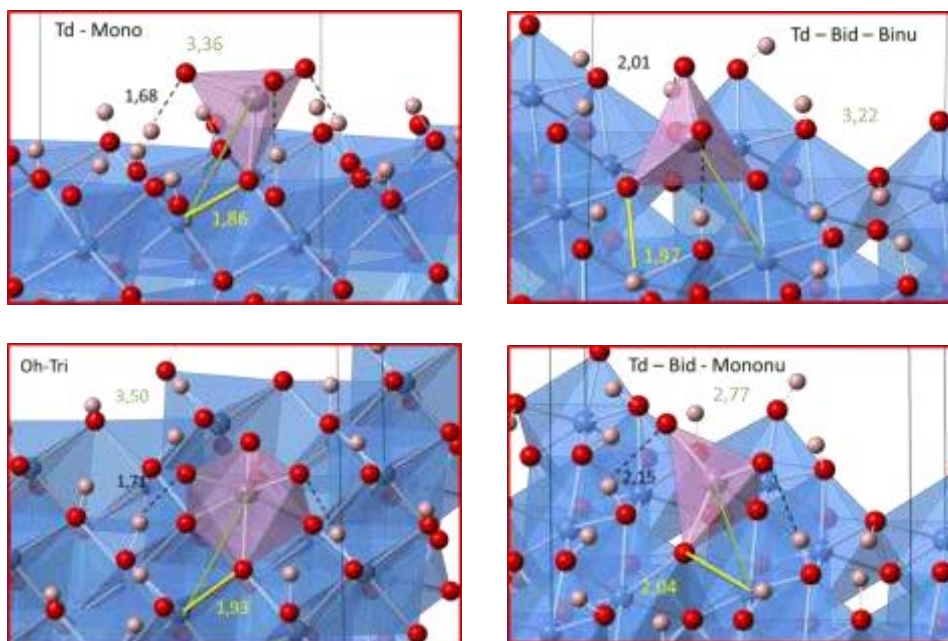


Fig. 21 a Structures optimisées des configurations testées sur la surface (0001) de l'hématite

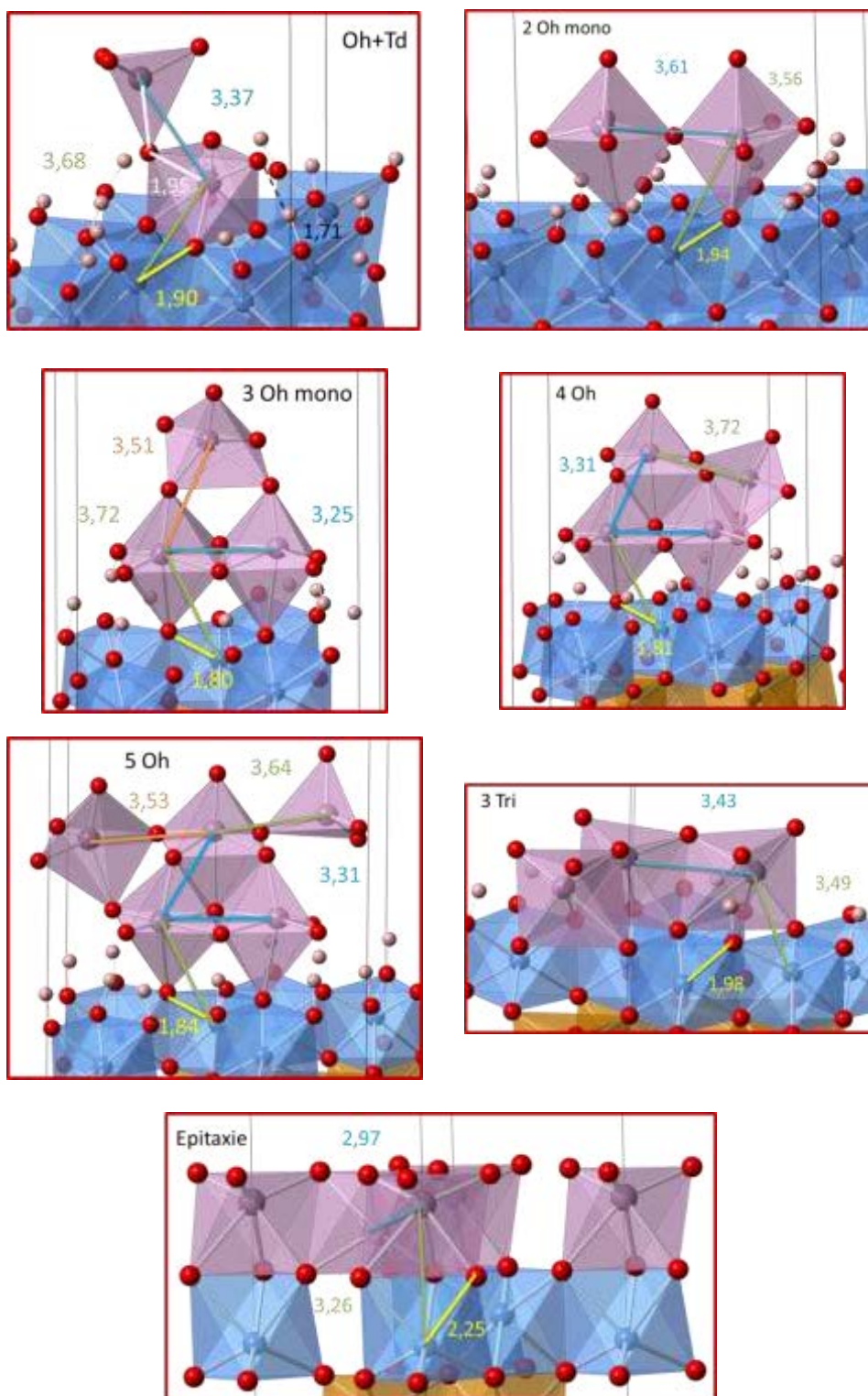


Fig. 21 b Structures optimisées des configurations testées sur la surface (0001) de l'hématite

Trois structures ont été testées pour le complexe tétraédrique : monodentate (Td – Mono), bidentate binucléaire, entre les sommets de deux octaèdres de la surface (Td – Bid – Binu) et bidentate mononucléaire, sur le côté d'un octaèdre de fer de la surface (Td – Bid – Mononu). Tout comme lors de la sorption du molybdate sur la lépidocrocite, on observe une diminution

de la distance et de l'angle entre les atomes de fer et de molybdène ($Fe - \widehat{O} - Mo$) lors de la sorption en complexe bidentate mononucléaire (Td – Bid – Mononu). Ce n'est pas le cas lors de la formation d'un complexe bidentate binucléaire (Td – Bid – Binu) puisque les distances entre les atomes sont du même ordre de grandeurs que celles calculées dans un complexe monodentate.

Tableau 4 Distances et angles $Fe - \widehat{O} - Mo$ (°) des complexes adsorbés sur l'hématite

Sorption	d_{Fe-Mo} (Å) ; °	d_{Mo-Mo} (Å)	d_{Fe-O} (Å)
Kashiwabara⁴⁶ – pH 8	3,11 / 3,29	-	-
Td – Mono	3,36 à 3,57 ; 125°	-	1,86/2,08
Td – Bid – Binu	3,22 à 3,98 ; 112 à 152°	-	1,97/2,01/2,25
Td – Bid – Mononu	2,77 ; 89°	-	2,04/2,1
Oh – Tri	3,5 à 4,1 ; 128 à 137°	-	1,76/1,81/1,94/2,1
2 Oh Tri + Tri	3,56 à 4,2 ; 120 à 134°	5,09	1,76/1,86/1,94/2,0
Oh + Td	3,46 à 4,1 ; 127 à 134°	3,37	1,76/1,81/1,93/2,0
2 Oh Mono	3,56 à 3,86 ; 111 à 121°	3,6	1,93
3 Oh Mono	3,72 à 3,89 ; 124 à 128°	3,25/3,51/3,62	1,8/1,74
4 Oh	3,72 ; 125 à 130°	3,31/3,72/3,83	1,81/1,74
5 Oh	3,64 ; 124 à 131°	3,3/3,53/3,6	1,84/1,75
3 Tri	2,74 à 3,8 ; 80 à 142°	3,29/3,43	1,80/1,85/1,95/2,0
Epitaxie	3,26 à 3,9 ; 123 à 132°	2,9	1,99/2,25

La sorption du complexe octaédrique a été testée tout d'abord avec un seul complexe pour les mêmes structures d'adsorption que le complexe tétraédrique : monodentate, bidentate mono- et binucléaire. Lors de la sorption en complexe monodentate et bidentate mononucléaire la structure n'est pas stable et le complexe se « casse » en complexe tétraédrique monodentate avec un dégagement d'O₂. Lors de la sorption en bidentate binucléaire, le complexe tend à former une adsorption en tridentate entre les sommets des octaèdres dans le « trou » de la surface. La sorption directement en complexe tridentate trinucléaire de l'octaèdre (Oh – Tri) est très stable et ce même en présence des protons sur les oxygènes des sommets. Les distances interatomiques (Fe – Mo) de ce système sont globalement plus importantes que lors de la sorption du complexe tétraédrique monodentate puisqu'il y a une forte répulsion entre les deux atomes métalliques. Ainsi la surface (0001) de l'hématite permet naturellement d'adsorber des complexes octaédriques confirmant ainsi la possibilité de polymérisation sur la surface, phénomène observé durant l'expérience.

Différentes structures comportant deux complexes ont été optimisées de manière à identifier les structures possibles lors de l'augmentation du taux de recouvrement ou d'une polymérisation et d'observer l'influence des différentes liaisons sur les spectres vibrationnels.

L'augmentation du taux de recouvrement des complexes octaédriques tridentate ne change pas la structure obtenue (2 Oh Tri + Tri) et les deux complexes sont stables sur la surface. L'ajout d'un troisième complexe tridentate à la structure Tri + Tri induit la création d'un complexe tridentate adsorbé sur la face d'un octaèdre de fer stabilisé par la formation de liaisons covalentes avec les autres octaèdres et permet ainsi de former un polymère couché sur la surface (3 Tri). La création d'une monocouche directement sur la surface par épitaxie a également été envisagée. Cette structure est stable et mène à des distances entre atomes de molybdène proches très courtes (2,9 Å).

Une configuration de départ avec deux complexes octaédriques l'un au-dessus de l'autre liés par la face mène à la formation d'un complexe tétraédrique au-dessus (Oh + Td). Nous avons également testé la reconstruction progressive d'un polyanion adsorbé en monodentate sur la surface. Les structures obtenues ne sont pas réalistes, puisque de nombreuses liaisons se brisent lors de l'optimisation, mais le calcul des spectres vibrationnels de ces systèmes permettra d'observer l'influence des structures sur les vibrations.

Globalement, la longueur de liaisons Fe – Mo pour les complexes octaédriques est assez élevée, entre 3,46 et 4,2 Å, sauf lorsque la sorption des complexes s'effectue en tridentate (3 Tri et Epitaxie) où cette distance diminue, jusqu'à 2,74 Å, notamment à cause de la présence d'une adsorption du complexe par la face. Kashiwabara et al ⁴⁶ ont trouvé des distances de 3,11 et 3,29 Å entre les atomes de fer de surface et les octaèdres de molybdène par XAFS lors de la sorption des ions molybdate sur l'hématite à pH 8. Ces distances sont compatibles avec la polymérisation des anions en complexe octaédrique tridentate.

3.b. SPECTRES VIBRATIONNELS

Les spectres vibrationnels ont été calculés avec les atomes de la surface de l'hématite gelés de manière à pouvoir les comparer avec les spectres expérimentaux (obtenus après soustraction d'un *background* sur le solide en présence d'eau). La position des vibrations calculées pour chaque structure, comparée aux résultats expérimentaux en solution basique et acide pour une concentration en ions molybdate en solution de 10^{-4} M, sont présentés dans le Tableau 5. Les attributions globales issues des calculs sont récapitulées dans le Tableau 6.

**Tableau 5 Bandes vibrationnelles des espèces polymolybdate sur la surface de l'hématite
calculées comparées aux spectres expérimentaux**

Sorption	Bandes vibrationnelles (cm ⁻¹)									
	>1000		900				800			
Exp pH > 8				909 vw			848 vw			
Exp pH 3	971 s	957 sh		910 m	887 sh					788 w
Td - Mono			920 w			870 m	852 s			
Td – Bid – Binu			924 w			898 s				782 s
Td – Bid – Mononu			923 w	907 s						
Oh – Tri					892 w		853 m			
Oh + Td				903 w			846 s			
2 Oh Mono	1053 s			904 vw			855 s			788 w
2 Oh Tri + Tri				913- 904 m		868 - 859 m				
3 Oh Mono	974 w	948 w		915 w	896 m, 889 sh		830 m	801 m		
4 Oh	960 w	950 s	922 w		894 s, 892 sh		851 s	832 m		
5 Oh	1011, 1003 w	975 w		930 w	902 sh	895 w		829 m, 816 s		
3 Tri	1006 w	978 m	946 w		916 vs	889 s				796 s
Epitaxie								815 vw		785 w

Intensités: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder

Les spectres obtenus sont assez complexes et présentent de nombreuses bandes dans la zone d'intérêt entre 780 et 1060 cm⁻¹. La sorption du complexe tétraédrique en monodentate entraîne l'apparition de trois bandes de la même manière que sur la lépidocrocite : deux bandes d'élongations antisymétriques à 870 et 852 cm⁻¹ et la bande d'élongation symétrique à 920 cm⁻¹. Lors de la sorption en complexe bidentate, contrairement à ce que l'on pouvait s'attendre avec la baisse de symétrie du complexe, il n'y a que deux bandes d'élongation du complexe : la bande antisymétrique (ν_3) autour de 900 cm⁻¹ et la bande symétrique (ν_1) à 923 cm⁻¹. Dans le cas de la sorption en binucléaire il est possible d'observer une troisième bande à 782 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation Fe-O-Mo. Cette bande est positionnée à des nombres d'ondes plus faibles dans le cas du mononucléaire. Il est intéressant de noter le comportement des bandes d'élongation du complexe tétraédrique qui se décalent vers les plus grand nombres d'onde selon la suite : ν_3 bidentate > ν_3 monodentate > ν_3 ions libre. Dans le cas de la sorption d'un complexe octaédrique tridentate, le spectre calculé obtenu ne présente

que deux bandes d'élongation à 892 et 853 cm^{-1} correspondant à la bande symétrique et antisymétrique respectivement. En comparant ces spectres avec ceux expérimentaux en solution basique (909 et 848 cm^{-1}), on remarque que seule la sorption en complexe octaédrique tridentate correspond à l'expérience. L'ajout d'un complexe tétraédrique sur le complexe octaédrique tridentate n'influence quasiment pas les vibrations de l'octaèdre avec un léger décalage de la bande symétrique (+ 11 cm^{-1}). Il est donc envisageable qu'il y ait formation de complexe octaédrique sur la surface dès le début en solution basique permettant ainsi la polymérisation de surface lorsque le pH diminue.

La polymérisation entraîne l'apparition de nombreuses autres bandes à des nombres d'onde supérieurs dont certaines coïncident avec les vibrations expérimentales dans les conditions acide. Ainsi, les vibrations observées à des nombres d'ondes supérieures à 940 cm^{-1} sont caractéristiques de la présence de polymères sur la surface. Les structures observées n'étant pas réalistes, il est difficile de les comparer directement avec les spectres expérimentaux. Cependant, il est possible d'effectuer une attribution générale des vibrations comme présenté dans le Tableau 6.

Tableau 6 Attribution des bandes vibrationnelles

Nombre d'onde (cm^{-1})	Td	Oh
780 - 790	Fe-O-Mo	Fe-O-Mo : 3Tri ; v_3 Epitaxie
815 - 830		Mo - O int ; v_1 Epitaxie
850 - 870	v_3 Mono	Mo-O asym
880 - 915	v_3 Bid	Mo-O sym : 1 à 2 complexe ; Mo-O asym : à partir de 3 complexes
920 - 930	v_1	O-Mo-O int
940 - 950		Mo-O sym : 3 complexe ; O-Mo ext: 4Oh
960 -980		O-Mo ext
> 1000		Mo-O sym : 3 Tri ; Mo-O-Mo : 2 Oh mono ; O-Mo ext : 5Oh

int : liaisons intérieures ; ext : liaisons extérieures ; sym : vibrations symétriques ; asym : vibrations antisymétriques

Ainsi, la bande à 788 cm^{-1} observée expérimentalement est retrouvée par calcul lors de la formation d'un cluster (3 Tri) et lors de l'épitaxie. Cette vibration est donc caractéristique de la présence de polymères tridentate recouvrant la surface de l'hématite jusqu'à la monocouche. Autour de 880 – 915 cm^{-1} , on trouve les vibrations antisymétriques Mo-O lorsqu'il y a plus de trois complexes reliés sur la surface. Vers 950 cm^{-1} , ce sont les vibrations Mo-O symétrique lorsqu'il y a trois complexes reliés ou les vibrations Mo-O des liaisons extérieures avec quatre octaèdres. Ces deux zones vibrationnelles sont donc représentatives de la présence de polyanions sur la surface. Autour de 970 cm^{-1} , il s'agit de la vibration

d'élongation Mo-O des liaisons extérieures et particulièrement de celles des sommets des complexes pour les gros polymères. La présence de cette bande dans les spectres expérimentaux est donc synonyme de la présence de nombreux polymères sur la surface.

4. CONCLUSION

L'utilisation de la DFT pour l'étude de l'adsorption des ions Mo(VI) sur la surface (0001) de l'hématite a permis de confirmer les observations expérimentales de la polymérisation de surface. La surface de l'hématite est favorable à la présence de structure octaédrique même à pH basique, permettant ainsi la polymérisation progressive lors qu'il y a une augmentation de la concentration en ions en solution ou une diminution du pH.

La complexité des calculs n'ont cependant pas permis de déterminer la structure polymérique obtenue lors des expériences. Pour avoir une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption et sonder les différentes possibilités de structure stables, l'utilisation de la dynamique moléculaire serait nécessaire.

V CONCLUSION

La modélisation moléculaire par DFT permet d'optimiser les structures et d'en calculer les spectres vibrationnels comparables aux spectres expérimentaux. Cette méthode a notamment permis de confirmer la structure et le spectre du complexe paratungstate A ($W_7O_{24}^{6-}$) obtenu dans le Chapitre II.

L'utilisation de cette méthode lors de l'étude de la sorption des ions Mo(VI) sur la surface de la lépidocrocite et de l'hématite a permis d'en déterminer la spéciation de surface.

Ainsi, le complexe tétraédrique s'adsorbe préférentiellement sur la surface (010) de la lépidocrocite en complexe monodentate en solution basique et se protone lorsqu'il y a une augmentation du taux de recouvrement et/ou une baisse du pH. La surface présente une alternance entre les groupements hydroxyles et les complexes adsorbés stabilisés par la formation de liaisons hydrogène.

L'étude sur la surface (0001) de l'hématite a permis de confirmer la polymérisation de surface. La structure de cette surface permet d'adsorber et/ou de former un complexe octaédrique directement sur la surface et de créer des chaînes de polymères compatibles avec les spectres observés par expérimental. La structure du polymolybdate obtenu n'a pas pu être déterminée puisque les possibilités de polymérisation sont vastes. Cependant, les calculs ont permis d'obtenir une attribution générale du positionnement des bandes vibrationnels des complexes octaédriques.

Il faut tout de même noter que la présence de molécule d'eau par une sphère de solvation en surface, non prise en compte dans cette étude, peut influencer la relaxation des systèmes étudiés ainsi que les vibrations des complexes adsorbés.

VI REFERENCES

- (1) Zhang, Z.; Satpathy, S. Electron States, Magnetism, and the Verwey Transition in Magnetite. *Phys. rev. B* **1991**, *44* (24), 13319–13331.
- (2) Madsen, G. K. H.; Novák, P. Charge Order in Magnetite. An LDA+U Study. *EPL* **2005**, *69* (5), 777.
- (3) Rollmann, G.; Rohrbach, A.; Entel, P.; Hafner, J. First-Principles Calculation of the Structure and Magnetic Phases of Hematite. *Phys. rev. B* **2004**, *69* (16), 165107.
- (4) Chamritski, I.; Burns, G. Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (11), 4965–4968.
- (5) Kubicki, J. D.; Paul, K. W.; Sparks, D. L. Periodic Density Functional Theory Calculations of Bulk and the (010) Surface of Goethite. *Geochem. Trans.* **2008**, *9* (1), 4.
- (6) Martin, G. J.; Cutting, R. S.; Vaughan, D. J.; Warren, M. C. Bulk and Key Surface Structures of Hematite, Magnetite, and Goethite: A Density Functional Theory Study. *Am. Mineral.* **2009**, *94* (10), 1341–1350.
- (7) Guo, H.; Barnard, A. S. Modeling the Iron Oxides and Oxyhydroxides for the Prediction of Environmentally Sensitive Phase Transformations. *Phys. rev. B* **2011**, *83* (9), 094112.
- (8) Otte, K.; Schmahl, W. W.; Pentcheva, R. Density Functional Theory Study of Water Adsorption on FeOOH Surfaces. *Surface Sci.* **2012**, *606* (21–22), 1623–1632.
- (9) Otte, K.; Pentcheva, R.; Schmahl, W. W.; Rustad, J. R. Pressure-Induced Structural and Electronic Transitions in FeOOH from First Principles. *Phys. rev. B* **2009**, *80* (20), 205116.
- (10) Rohrbach, A.; Hafner, J.; Kresse, G. Ab Initio Study of the (0001) Surfaces of Hematite and Chromia: Influence of Strong Electronic Correlations. *Phys. rev. B* **2004**, *70* (12).
- (11) Yin, S.; Ma, X.; Ellis, D. E. Initial Stages of H₂O Adsorption and Hydroxylation of Fe-Terminated α -Fe₂O₃(0 0 0 1) Surface. *Surface Sci.* **2007**, *601* (12), 2426–2437.
- (12) Trainor, T. P.; Chaka, A. M.; Eng, P. J.; Newville, M.; Waychunas, G. A.; Catalano, J. G.; Brown Jr., G. E. Structure and Reactivity of the Hydrated Hematite (0 0 0 1) Surface. *Surface Sci.* **2004**, *573* (2), 204–224.
- (13) Yin, S.; Ellis, D. E. DFT Studies of Cr(VI) Complex Adsorption on Hydroxylated Hematite (1-102) Surfaces. *Surface Sci.* **2009**, *603* (4), 736–746.
- (14) Otte, K.; Schmahl, W. W.; Pentcheva, R. DFT+U Study of Arsenate Adsorption on FeOOH Surfaces: Evidence for Competing Binding Mechanisms. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (30), 15571–15582.
- (15) Sherman, D. M.; Randall, S. R. Surface Complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural Mechanism from Ab Initio Molecular Geometries and EXAFS Spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2003**, *67* (22), 4223–4230.
- (16) Watts, H. D.; Tribe, L.; Kubicki, J. D. Arsenic Adsorption onto Minerals: Connecting Experimental Observations with Density Functional Theory Calculations. *Minerals* **2014**, *4* (2), 208–240.
- (17) Handzlik, J.; Sautet, P. Structure of Isolated Molybdenum(VI) Oxide Species on γ -Alumina: A Periodic Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (37), 14456–14463.
- (18) Handzlik, J. DFT Study of Molybdena–silica System – A Selection of Density Functionals Based on Their Performance in Thermochemistry of Molybdenum Compounds. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469* (1–3), 140–144.

- (19) Chempath, S.; Zhang, Y.; Bell, A. T. DFT Studies of the Structure and Vibrational Spectra of Isolated Molybdena Species Supported on Silica. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (3), 1291–1298.
- (20) Karhanek, D. Self-Assembled Monolayers Studied by Density-Functional Theory. PhD, uni-wien: Wien, 2010.
- (21) Karháněk, D.; Bučko, T.; Hafner, J. A Density-Functional Study of the Adsorption of Methane-Thiol on the (111) Surfaces of the Ni-Group Metals: II. Vibrational Spectroscopy. *J. Phys-Condens Mat.* **2010**, *22* (26), 265006.
- (22) Matsumoto, K.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. The Crystal Structure of Sodium Molybdate Dihydrate, Na₂MoO₄·2H₂O. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48* (3), 1009–1013.
- (23) Mahadevan Pillai, V. P.; Pradeep, T.; Bushiri, M. J.; Jayasree, R. S.; Nayar, V. U. Vibrational Spectroscopic Studies of FeClMoO₄, Na₂MoO₄ and Na₂MoO₄·2H₂O/D₂O. *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53* (6), 867–876.
- (24) Busey, R. H.; Keller, O. L. Structure of the Aqueous Pertechnetate Ion by Raman and Infrared Spectroscopy. Raman and Infrared Spectra of Crystalline KTcO₄, KReO₄, Na₂MoO₄, Na₂WO₄, Na₂MoO₄·2H₂O, and Na₂WO₄·2H₂O. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41* (1), 215.
- (25) Courcot, B.; Bridgeman, A. J. Structural and Vibrational Study of [Mo₇O₂₄]⁶⁻ and [W₇O₂₄]⁶⁻. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (39), 10540–10548.
- (26) Alizadeh, M. H.; Salimi, A. R. Density Functional Theory and Hartree–Fock Studies: Geometry, Vibrational Frequencies and Electronic Properties of Anderson-Type Heteropolyanion, [XM₆O₂₄]ⁿ⁻ (X=TeVI, IVII and M=Mo, W) and [SbVW₆O₂₄]⁷⁻. *Spectrochim. Acta A* **2006**, *65* (5), 1104–1111.
- (27) Cruywagen, J. J. Protonation, Oligomerization, and Condensation Reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI). *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *49*, 127–182.
- (28) Cruywagen, J. J.; van der Merwe, I. F. J. Tungsten(VI) Equilibria: A Potentiometric and Calorimetric Investigation. *J. Chem. Soc. Dalton* **1987**, No. 7, 1701–1705.
- (29) Maksimovskaya, R. I.; Burtseva, K. G. ¹⁷O and ¹⁸³W NMR Studies of the Paratungstate Anions in Aqueous Solutions. *Polyhedron* **1985**, *4* (9), 1559–1562.
- (30) Evans, H. T.; Gatehouse, B. M.; Leverett, P. Crystal Structure of the heptamolybdate(VI)(paramolybdate) Ion, [Mo₇O₂₄]⁶⁻, in the Ammonium and Potassium Tetrahydrate Salts. *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, No. 6, 505–514.
- (31) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Sixth Edition*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2008.
- (32) Christensen, H.; Christensen, A. N.; Turpeinen, U.; Andresen, A. F.; Smidsrød, O.; Pontchour, C.-O.; Phavanantha, P.; Pramatus, S.; Cyvin, B. N.; Cyvin, S. J. Hydrogen Bonds of Gamma-FeOOH. *Acta Chem. Scand.* **1978**, *32a*, 87–88.
- (33) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787–1799.
- (34) Russell, B.; Payne, M.; Ciacchi, L. C. Density Functional Theory Study of Fe(II) Adsorption and Oxidation on Goethite Surfaces. *Phys. rev. B* **2009**, *79* (16), 165101.
- (35) Grau-Crespo, R.; Baitai, A. Y. Al-; Saadoun, I.; Leeuw, N. H. D. Vacancy Ordering and Electronic Structure of γ-Fe₂O₃ (maghemite): A Theoretical Investigation. *J. Phys-Condens Mat.* **2010**, *22* (25), 255401.
- (36) Maréchal, Y. Infrared Spectra of Water. I. Effect of Temperature and of H/D Isotopic Dilution. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95* (8), 5565–5573.

- (37) Venyaminov, S. Y.; Prendergast, F. G. Water (H₂O and D₂O) Molar Absorptivity in the 1000–4000 Cm⁻¹ Range and Quantitative Infrared Spectroscopy of Aqueous Solutions. *Anal. Bio.* **1997**, 248 (2), 234–245.
- (38) Lefèvre, G.; Kneppers, J.; Fédoroff, M. Sorption of Uranyl Ions on Titanium Oxide Studied by ATR-IR Spectroscopy. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, 327 (1), 15–20.
- (39) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*; John Wiley & Sons, 2006.
- (40) Bergermayer, W.; Schweiger, H.; Wimmer, E. Ab Initio Thermodynamics of Oxide Surfaces: O₂ on Fe₂O₃(0001). *Phys. rev. B* **2004**, 69 (19), 195409.
- (41) Alvarez-Ramírez, F.; Martínez-Magadán, J. M.; Gomes, J. R. B.; Illas, F. On the Geometric Structure of the (0 0 0 1) Hematite Surface. *Surface Sci.* **2004**, 558 (1–3), 4–14.
- (42) Jones, F.; Rohl, A. L.; Farrow, J. B.; van Bronswijk, W. Molecular Modeling of Water Adsorption on Hematite. *Phys. Chem. Ch. Ph.* **2000**, 2 (14), 3209–3216.
- (43) Goffinet, C. J.; Mason, S. E. Comparative DFT Study of Inner-Sphere As(III) Complexes on Hydrated Alpha-Fe₂O₃(0001) Surface Models. *J. Environ. Monit.* **2012**, 14 (7), 1860–1871.
- (44) Mason, S. E.; Iceman, C. R.; Tanwar, K. S.; Trainor, T. P.; Chaka, A. M. Pb(II) Adsorption on Isostructural Hydrated Alumina and Hematite (0001) Surfaces: A DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (6), 2159–2170.
- (45) Larmier, K.; Chizallet, C.; Raybaud, P. Tuning the Metal–Support Interaction by Structural Recognition of Cobalt-Based Catalyst Precursors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (23), 6824–6827.
- (46) Kashiwabara, T.; Takahashi, Y.; Tanimizu, M.; Usui, A. Molecular-Scale Mechanisms of Distribution and Isotopic Fractionation of Molybdenum between Seawater and Ferromanganese Oxides. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2011**, 75 (19), 5762–5784.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La spectroscopie IR en mode ATR et la modélisation numérique par méthode DFT ont été utilisées pour étudier la sorption des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate sur deux types de substrats d'intérêt environnemental : les hydroxydes doubles lamellaires et les (hydr)oxydes de fer. Cette étude montre notamment que l'utilisation conjointe de la spectroscopie infrarouge couplée à la modélisation moléculaire permet grandement d'avancer sur la compréhension des phénomènes d'adsorption à l'interface solide/solution.

L'infrarouge *in situ* nous a permis d'obtenir des informations sur la spéciation des espèces sorbées, les mécanismes d'échanges anioniques et de mettre en évidence les différents comportements de chaque substrat lors de l'adsorption sous différentes conditions. L'utilisation d'un polariseur a également permis de déterminer la face préférentielle d'adsorption et l'orientation des complexes adsorbés sur certains (hydr)oxydes de fer. La modélisation moléculaire par DFT et les calculs de spectres vibrationnels ont permis de valider les observations effectuées par les analyses expérimentales. Un récapitulatif des résultats obtenus pour la spéciation des espèces sorbées sur les différents substrats est montré Tableau 1.

L'échange anionique dans les hydroxydes doubles lamellaires, de type Zn-Al, a ainsi été observé en temps réel pour la première fois, permettant d'identifier et de comprendre le mécanisme d'échange d'ions qui a lieu au sein de la structure. Cette méthode a également permis de démontrer que la taille du complexe en solution était également un facteur déterminant dans l'affinité des complexes lors de l'échange. Les polyoxométalates étudiés se sorbent préférentiellement sous forme de complexes de type $M_7O_{24}^{6-}$ en sphère externe au sein de l'espace interlamellaire. Dans le cas de la sorption des ions polytungstate, cette observation a été confirmée par calcul DFT en déterminant la structure et le spectre vibrationnel du paratungstate A. La série d'affinité générale suivante a ainsi pu être déterminée : $M_7O_{24}^{6-} > CO_3^{2-} > MO_4^{2-} > SO_4^{2-}$.

L'adsorption de surface sur (hydr)oxydes de fer est complètement différente d'un oxyde à l'autre et ne dépend pas de la spéciation des ions en solution. En effet, les résultats obtenus démontrent que c'est la structure de la surface qui détermine quel type de complexe de sphère interne peut se former (monodentate, bidentate, polymérisation ...). Ainsi, il a été possible d'observer la formation de complexe monodentate C_{3v} sur la surface de la lépidocrocite pour les deux espèces polyanioniques. L'utilisation de la modélisation a permis d'identifier clairement l'évolution de la spéciation en fonction des conditions expérimentales en comparant les spectres vibrationnels des différentes structures aux spectres expérimentaux. On observe ainsi que le complexe monodentate se protone progressivement lorsqu'il y a augmentation du taux de recouvrement et/ou une baisse du pH de la solution. La sorption des ions sur la goethite est assez similaire à celle observée sur la lépidocrocite. A l'inverse, sur l'akaganéite, un comportement différent entre les ions polymolybdate et les ions polytungstate a été mis en évidence. Les ions polymolybdate en solution s'adsorbent directement sur la surface alors que les ions tungstate s'adsorbent en complexe monodentate C_{3v} . Le phénomène de polymérisation de surface a été observé pour la première fois sur la surface de l'hématite

pour les deux espèces anioniques. L'étude DFT a permis de démontrer que la structure de la surface (0001) de l'hématite permettait une polymérisation de surface spontanée et/ou d'adsorber directement un polyanion. Les spectres vibrationnels des structures calculées ont permis de proposer une attribution générale du positionnement des bandes vibrationnels des complexes octaédriques.

Tableau 1 Récapitulatif des résultats de la spéciation sur les différents substrats étudiés

Echantillons	Nombre d'onde (cm ⁻¹)*	Spéciation
LDH - Mo	937 m, 902 s, 866 m, 829 w	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
Lepidocrocite - Mo	933 m, 890 s, 843 m	Monodentate (C _{3v})
Goethite - Mo	937 s, 906 sh	Monodentate (C _{3v})
Akaganeite - Mo	949 sh, 936 m, 901 s, 808 m	Polyanion (O _h)
Hématite - Mo	972 vs, 950 m, 928 vw, 910 m, 876 s, 791 vw	Polymérisation de surface (O _h)
LDH - W	951 m, 914 s, 878 m, 832 w	W ₇ O ₂₄ ⁶⁻
Lepidocrocite - W	942 s, 874 m	Monodentate (C _{3v})
Goethite - W	939 w, 895 w	Monodentate (C _{3v})
Akaganeite - W	946 s, 898 w	Monodentate (C _{3v})
Hématite - W	964 vs, 940 sh, 891 sh, 856 m	Polymérisation de surface (O _h)

* Intensités: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder

Plusieurs perspectives de ce travail peuvent être proposées à court et moyen terme.

A court terme, il serait intéressant d'étudier l'adsorption des ions sur un substrat amorphe comme la ferrihydrite, afin d'évaluer l'impact d'absence de structure définie de la surface sur la spéciation des ions adsorbés. Pour une application en catalyse, la même étude sur les oxydes d'aluminium présente un intérêt certain.

Du côté de la DFT, l'étude de la sorption des ions (Mo et W) sur les autres phases étudiées expérimentalement permettrait de définitivement valider la méthode et les interprétations expérimentales. De plus, l'utilisation de la dynamique moléculaire permettrait de mieux sonder les possibilités d'adsorption de surface à des températures proches de l'expérimentales, notamment dans le cas d'une polymérisation de surface comme sur l'hématite. La prise en compte d'une sphère de solvation en surface serait également nécessaire afin de mieux simuler le milieu. La modélisation par dynamique moléculaire *ab initio* des surfaces en présence explicite du solvant, pour identifier les interactions des

surfaces avec le solvant et le rôle du solvant dans l'adsorption, ainsi que des phénomènes de co-adsorption à l'interface, est aussi envisageable dans l'avenir.

D'un point de vu général et sur le long terme, ce travail a donc permis de mettre en place une méthode de compréhension des phénomènes de complexation à l'interface solide/solution. La méthodologie utilisée est applicable aux autres solides de la géosphères (argiles, oxydes ...) ainsi qu'à tous les autres types de polluants métalliques. Ces données sont nécessaires à la détermination des constantes d'équilibres thermodynamique à partir de modèles de complexation de surface.

ANNEXES

A. GROUPES FONCTIONNELS DANS LE MOYEN INFRA-ROUGE

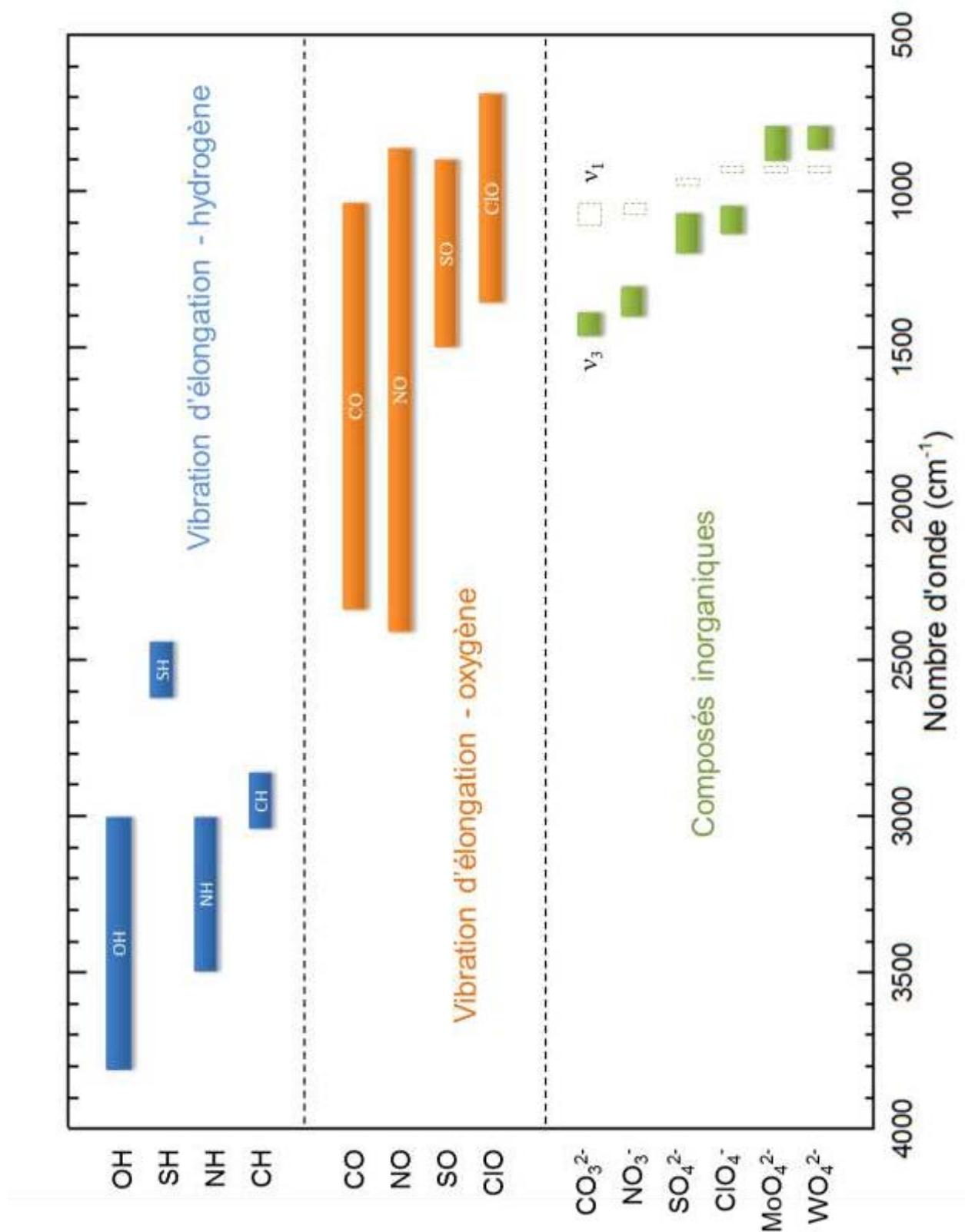


Fig. 1 Positionnement des bandes de vibrations des principaux groupes fonctionnels et des composés inorganiques observé dans ce travail de thèse.

B. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive permettant d'identifier les phases cristallines d'un matériau. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux cristallins.

Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO, en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) et équipé d'un détecteur PIXcel.

Pour les LDHs contenant des ions (poly)molybdate, les mesures ont été faite à 50 kV et 16 mA avec un pas de $0,039^\circ 2\theta$, et un temps d'analyse de 149 sec. Les phases LDHs contenant des ions (poly)tungstate ont été caractérisées à 45 kV et 40 mA avec un pas de $0,039^\circ 2\theta$, et un temps d'analyse de 148 sec.

La goethite deutérée a été caractérisée à 45 kV et 40 mA avec un pas de $0,013^\circ 2\theta$ et un temps d'analyse de 217,77 sec.

2. ICP-AES

La spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES : *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*) est une méthode d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément.

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Thermo Fischer Scientific iCAP série 6000.

Les solides analysés (LDH) ont été dissous dans 10% v/v de HCl (12 M) puis filtré à $0,45 \mu\text{m}$.

3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Les photographies de microscopie électronique à balayage ont été obtenues sur un microscope Zeiss Gemini 1530 par Reka Toth.

4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

Les clichés de microscopie électronique en transmission des poudres d'oxydes de fer synthétisées par Anne Duchateau ont été effectués sur un microscope Tecnai Spirit G2.

5. SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge.

Les mesures ont été effectuées sur un appareil microscope Raman Renishaw doté de trois lasers d'analyse (bleu, vert et rouge) et d'un détecteur caméra CCD. Toutes les analyses ont été effectuées avec un objectif x50. Le détail des conditions expérimentales pour chaque échantillon est présenté Tableau 1.

Tableau 1 Conditions expérimentales de la spectroscopie Raman

Echantillons	Laser (nm)	Puissance du laser (%)	Temps d'analyse (sec)	Accumulations
LDH	532	50	20	5
LDH – Mo	532	10	10	5
LDH – W	532	10	10	5
LDH – W₁₂	532	10	10	5
Akaganéite	532	0,5	10	20
Goethite Deutérée	532	0,5	40	10
Hématite	532	1	60	10
Lépidocrocite	532	0,5	20	10

6. PRINCIPE DU POLARISEUR INFRAROUGE

Un polariseur infrarouge permet de décomposer le rayon infrarouge incident en deux composantes orthogonales : l'une des composantes polarisées est transmise tandis que l'autre est réfléchi, redirigée ou absorbée.

Le polariseur utilisé est un PIKE avec réglage manuel, ajouté directement sur l'accessoire ATR infrarouge à l'entrée du rayon infrarouge. L'orientation du polariseur peut être positionnée avec une erreur d'environ 3°.

Lorsque le polariseur est réglé à 0° la grille est orientée horizontalement, comme présenté Fig. 2, et seul la composante p du signal, parallèle au plan d'incidence, est transmise.

A 90°, la grille est verticale laissant passer la composante s du signal, perpendiculaire au plan incident.

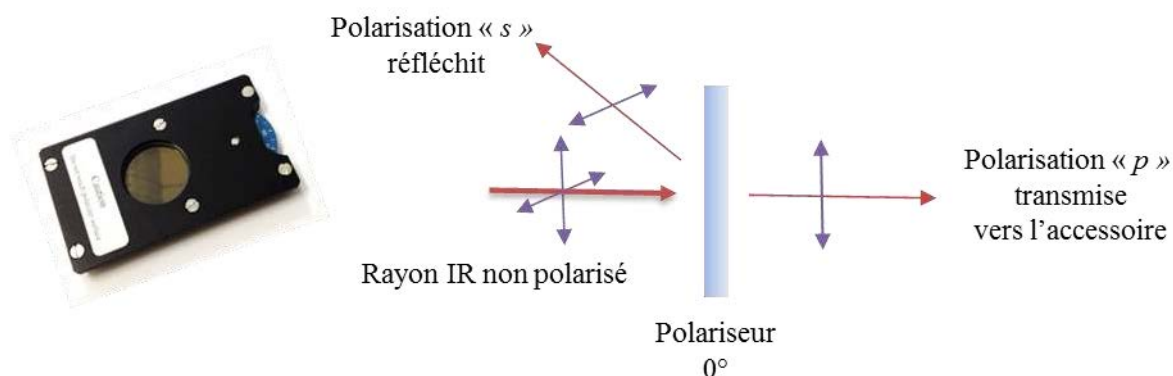


Fig. 2 Principe de fonctionnement du polariseur infrarouge

C. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX : EXPERIENCES *EX SITU*

Les expériences *ex situ* sont des expériences de sorption où le solide et la solution, contenant l'anion à sorber, sont mis en contact dans des conditions données et pendant un temps donné. La solution et le solide sont ensuite séparés pour être analysés par différentes méthodes après la sorption. La Fig. 3 montre une représentation schématique de ces expériences dans le cas de nos oxyanions.

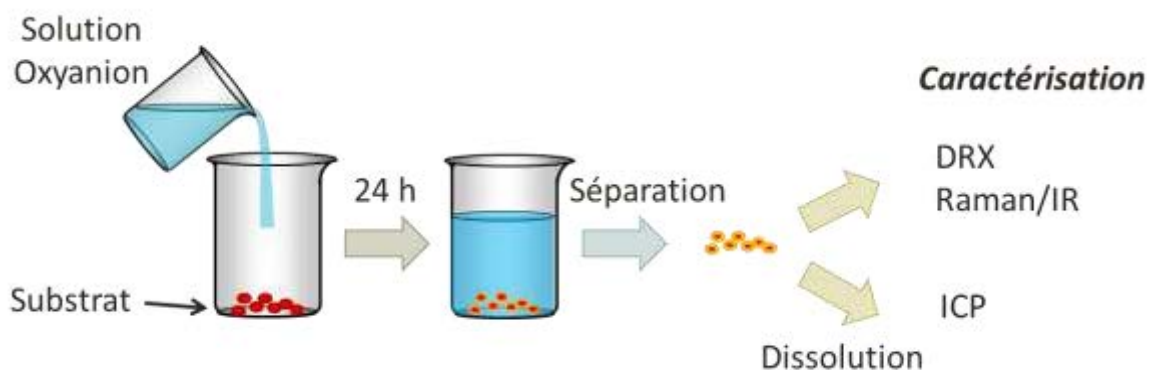


Fig. 3 Schéma du protocole expérimental des expériences

1. LDHS-MOLYBDATE

Nous avons effectués deux expériences de sorption : l'une dans des conditions dites « saturantes », c'est-à-dire avec une concentration en molybdate de sodium supérieure à la capacité d'échange anionique des LDH, et l'autre dans des conditions « non saturante » ou diluée.

Environ 50 mg de LDH ont été mis en solution dans un bécher avec 30 mL de solution aqueuse de molybdate de sodium à $5 \cdot 10^{-3}$ M (pour les conditions saturante) et 10^{-3} M (pour les conditions diluées). Les suspensions ont été laissées 1 jour sous forte agitation avec un pH fixé entre 4,5 et 5,0 avec une solution de HCl.

Après centrifugation, les solides ont été récupérés, lavé à l'eau Milli-Q puis mis à sécher dans un dessiccateur sous atmosphère sèche. Le solide a été analysé par DRX et IR en

transmission avant et après la sorption. Une petite partie du solide a été dissous dans une solution aqueuse à $\text{pH} < 2$ avec HCl (12 M) et filtré à $0,45\ \mu\text{m}$ pour l'analyse des éléments Mo, S, Zn et Al par ICP-AES.

2. LDHS-TUNGSTATE

Quatre expériences de sorption ont été menées dans différentes conditions à $\text{pH}\ 5,5$:

- Les LDH avec une solution de Na_2WO_4 à $10^{-2}\ \text{M}$ pendant 24 heures
- Les LDH avec une solution de Na_2WO_4 à $10^{-2}\ \text{M}$ pendant 1 semaine
- Les LDH avec une solution vieillie pendant une semaine de Na_2WO_4 à $10^{-2}\ \text{M}$ mis en contact pendant 24 heures
- Les LDH avec une solution de métatungstate : $\text{Na}_6\text{O}_{39}\text{W}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ à $10^{-3}\ \text{M}$ pendant 24 heures

Environ 50 mg de LDH ont été mis en solution dans un bécher avec 30 mL de solution aqueuse de tungstate de sodium à $10^{-2}\ \text{M}$ ou de métatungstate de sodium à $10^{-3}\ \text{M}$. Les suspensions ont été laissées sous forte agitation pendant 1 jour ou 1 semaine avec un pH fixé à 5,5 avec une solution de HCl. Une partie de la solution de tungstate de sodium a été préparée 1 semaine avant d'être mise en contact avec le solide pendant 24h à $\text{pH}\ 5,5$, afin de voir l'effet du vieillissement de la solution sur l'échange d'ions.

Après centrifugation, les solides ont été récupérés, lavé à l'eau Milli-Q puis mis à sécher dans un dessiccateur sous atmosphère sèche. Le solide a été analysé par DRX et ATR-IR avant et après la sorption. Une petite partie du solide a été dissous dans une solution aqueuse à $\text{pH} < 2$ avec HCl (12 M) et filtré à $0,45\ \mu\text{m}$ pour l'analyse des éléments W, S, Na, Zn et Al par ICP-AES.

D. DECOMPOSITION DES SPECTRES DE SORPTION SUR LES (HYDR)OXYDES DE FER

La décomposition des spectres expérimentaux a été effectuée avec le logiciel OriginPro 8.6 avec le minimum de pic gaussiens nécessaires pour obtenir un résultats cohérent entre les spectres d'une même expérience. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures suivantes pour chaque (hydr)oxyde de fer à au moins deux pH différents.

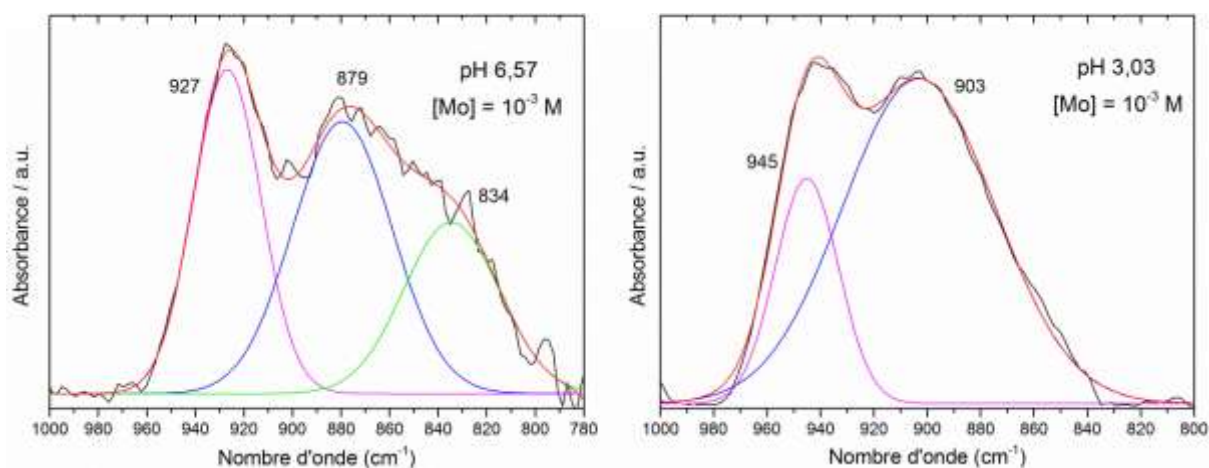


Fig. 4 Décomposition des spectres de la sorption des ions Mo(VI) sur la lépidocrocite à 10^{-3} M

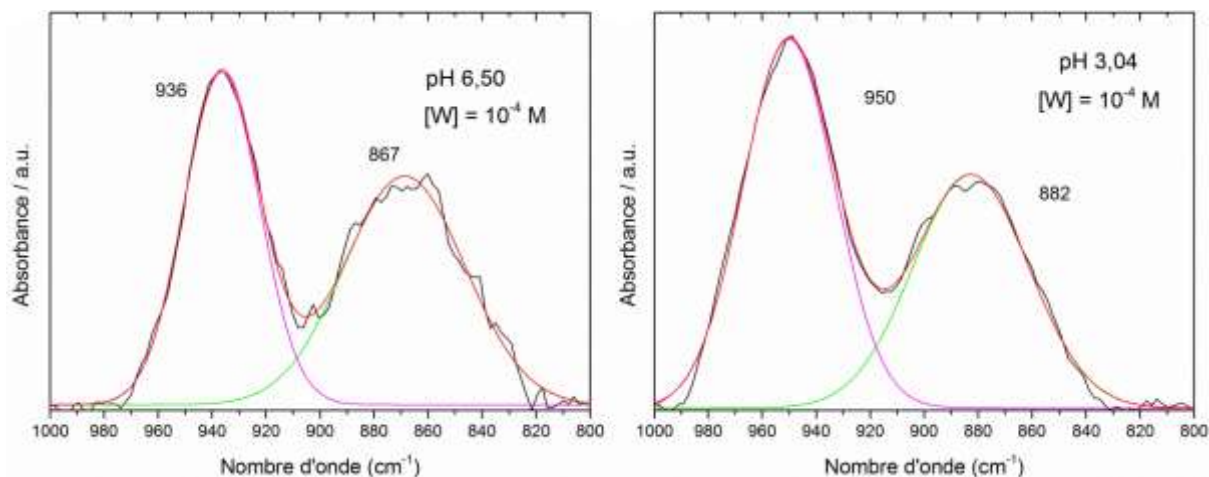


Fig. 5 Décomposition des spectres de la sorption des ions W(VI) sur la lépidocrocite à 10^{-4} M

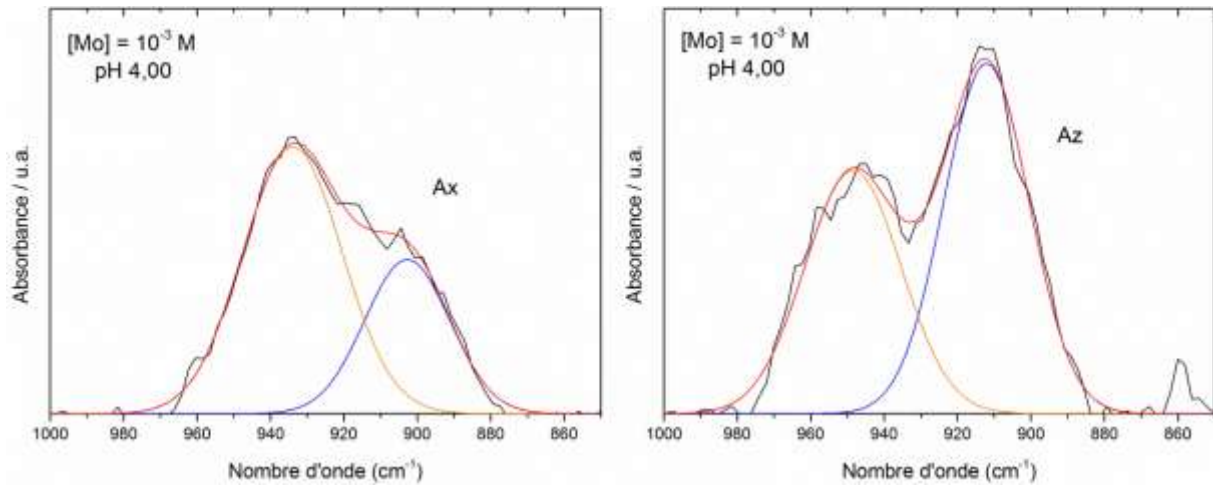


Fig. 6 Décomposition des spectres polarisés de la sorption des ions Mo(VI) sur la goethite deutérée à 10^{-3} M

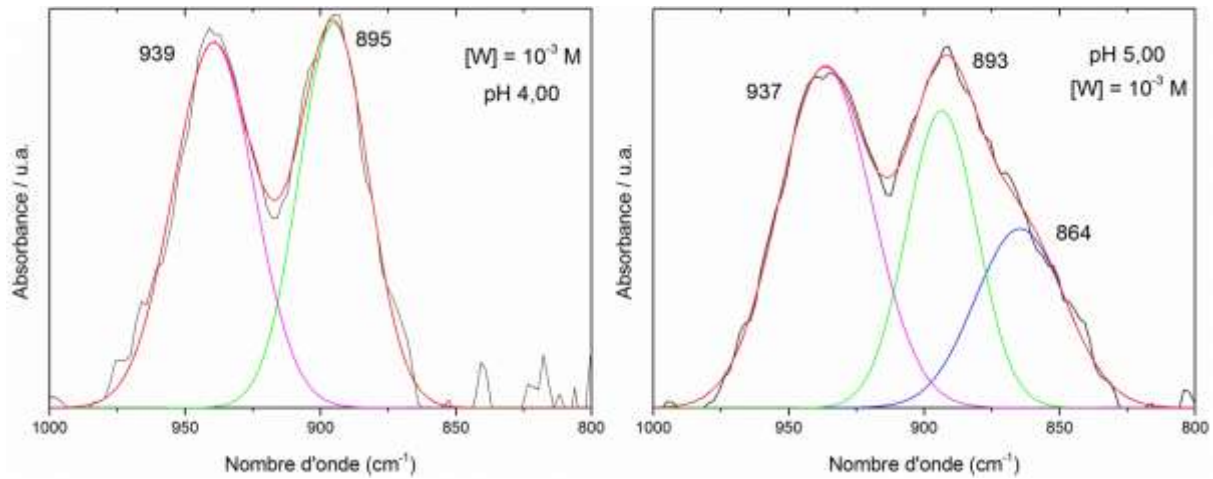


Fig. 7 Décomposition des spectres de la sorption des ions W(VI) sur la goethite deutérée à 10^{-3} M

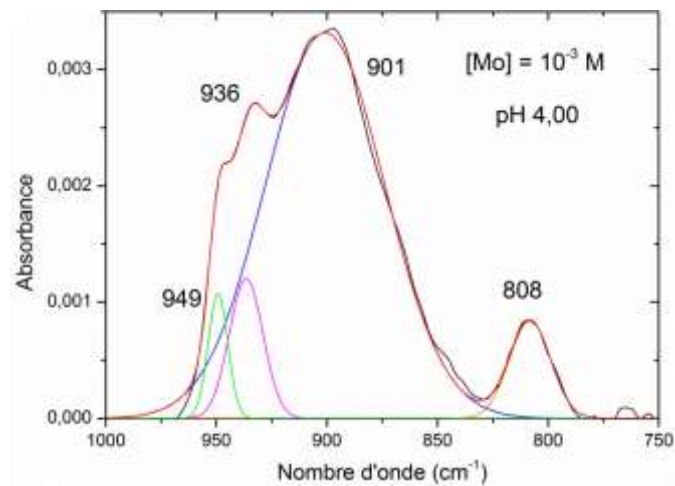


Fig. 8 Décomposition du spectre de la sorption des ions Mo(VI) sur l'akaganéite à 10^{-3} M

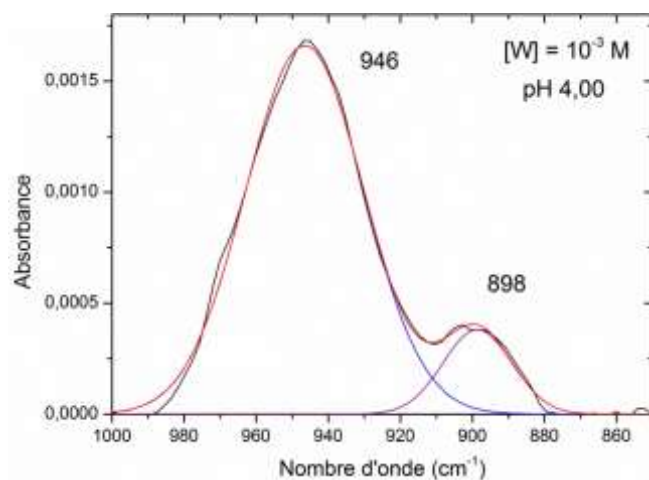


Fig. 9 Décomposition du spectre de la sorption des ions W(VI) sur l'akaganéite à 10^{-3} M

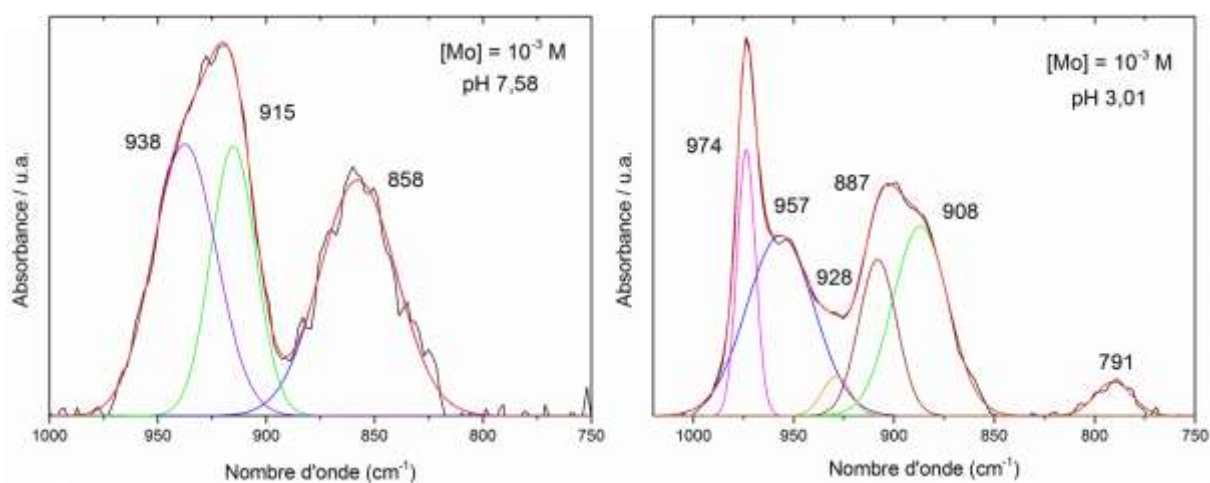


Fig. 10 Décomposition des spectres de la sorption des ions Mo(VI) sur l'hématite à 10^{-3} M

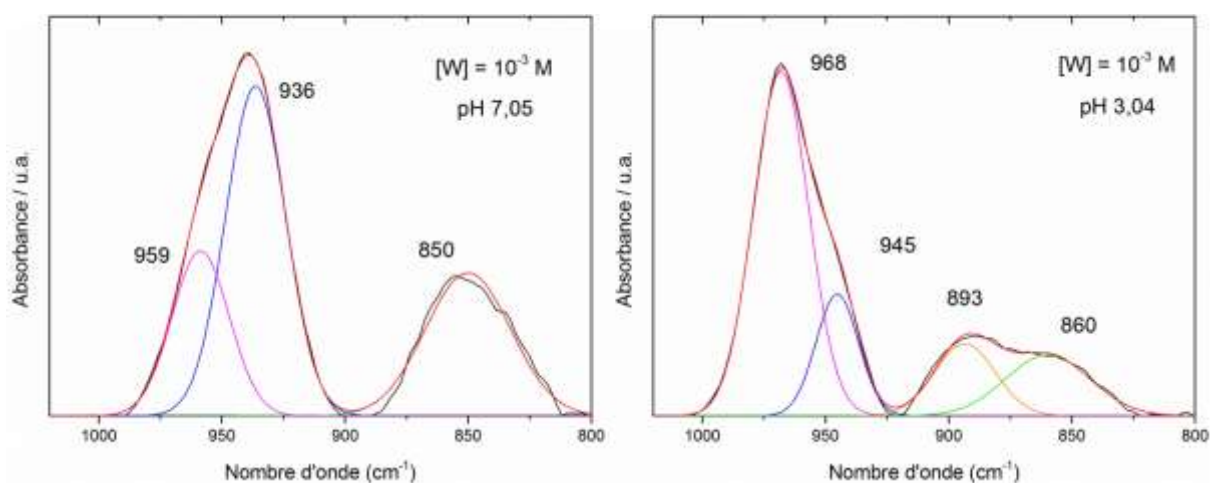


Fig. 11 Décomposition des spectres de la sorption des ions W(VI) sur l'hématite à 10^{-3} M

E. MODELISATION NUMERIQUE : CALCULS ENERGETIQUES

La liste des équations utilisées pour le calcul des énergies d'adsorption des systèmes calculées sur la lépidocrocite est présentée Tableau 2.

Tableau 2 Equations de calcul des énergies d'adsorption sur la lépidocrocite

Système	Equations de calcul énergétique
Mono	$E = (E_{surf-ads} + 0,5 E_{H_2}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3})$
Mono+H	$E = (E_{surf-ads}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3})$
Mono+H ₂	$E = (E_{surf-ads}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3} + 0,5 E_{H_2})$
2 Mono	$E = \frac{1}{2} [(E_{surf-ads} + E_{H_2}) - (E_{surf-ini} + 2 E_{MoO_3})]$
2 Mono+H	$E = \frac{1}{2} [(E_{surf-ads}) - (E_{surf-ini} + 2 E_{MoO_3})]$
2 Mono liés	$E = \frac{1}{2} [(E_{surf-ads} + E_{H_2O}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3})]$
Mono-O	$E = (E_{surf-ads} + 2 E_{H_2}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3})$
Mono+H-O	$E = (E_{surf-ads} + 2 E_{H_2}) - (E_{surf-ini} + 2 E_{MoO_3})$
Mono-H ₂ O	$E = (E_{surf-ads}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3} + E_{H_2})$
Mono+H-H ₂ O	$E = (E_{surf-ads}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3} + \frac{3}{2} E_{H_2})$
2 Mono-H ₂ O	$E = \frac{1}{2} [(E_{surf-ads}) - (E_{surf-ini} + 2 E_{MoO_3})]$
2 Mono+H-H ₂ O	$E = \frac{1}{2} [(E_{surf-ads}) - (E_{surf-ini} + 2 E_{MoO_3} + E_{H_2})]$
Mono+H ₂ - H ₂ O	$E = (E_{surf-ads}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3} + 2 E_{H_2})$
Bid	$E = (E_{surf-ads} + E_{H_2O}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3})$
2 Bid liés	$E = \frac{1}{2} [(E_{surf-ads} + 2 E_{H_2O}) - (E_{surf-ini} + 2 E_{MoO_3})]$
2 Bid 2 lignes	$E = \frac{1}{2} [(E_{surf-ads} + 2 E_{H_2O}) - (E_{surf-ini} + 2 E_{MoO_3})]$
Bid-O	$E = (E_{surf-ads} + E_{H_2} + E_{H_2O}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3})$
Bid-H ₂ O	$E = (E_{surf-ads} + 0,5 E_{H_2}) - (E_{surf-ini} + E_{MoO_3})$

Apport de la spectroscopie infra-rouge *in situ* à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution

Résumé :

Notre étude porte sur l'identification des mécanismes de sorption des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate sur différents substrats : les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) et les (hydr)oxydes de fer (hématite, goethite, akaganéite et lépidocrocite).

La spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) est l'une des rares méthodes à permettre l'analyse *in situ* et l'observation des phénomènes de sorption en temps réel directement sur les surfaces. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur la spéciation de surface et de connaître la géométrie des espèces adsorbées (monodentate, bidentate, polymère, ...). Nous avons ainsi pu déterminer la différence de réactivité entre les différents matériaux lors de la sorption. Un échange d'ion (sphère externe) impliquant les anions polyoxométalate a lieu avec les hydroxydes doubles lamellaires tandis que des complexes de sphère interne ont été observés sur les oxydes de fer, avec des géométries différentes selon la structure de surface du solide. Cette étude expérimentale a été complétée par différents calculs de spectres vibrationnels, réalisés par DFT *ab initio*, qui ont confirmé la géométrie de surface des espèces adsorbées observées par infra-rouge.

Mots clés : polyoxométalate, adsorption, IR, oxyde de fer, LDH, modélisation moléculaire

Contribution of *in situ* infrared spectroscopy to the study of complexation reactions at the solid/liquid interface

Abstract :

Our study focuses on the identification of (poly)molybdate and (poly)tungstate ions sorption mechanisms on various substrates : layered double hydroxides (LDH) and iron (hydr)oxide (hematite, goethite, akaganeite and lepidocrocite).

Attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR) is one of the few methods that allow *in situ* analysis and observation of sorption mechanisms in real time directly on surfaces. Thus, information on surface speciation and the geometry of the sorbed species (monodentate, bidentate, polyanion, ...) can be obtained. We were able to determine the reactivity differences between the materials during the sorption. Ion exchange (outer sphere) with polyoxometalate takes place within layered double hydroxides, while inner sphere complexes were observed on iron (hydr)oxides, with different geometries according to the structure of the solid surface. The experimental study was supported by vibrational calculations by *ab initio* DFT, which confirmed the surface geometry of the absorbed species observed by infrared spectroscopy.

Keywords : polyoxometalate, adsorption, IR, iron oxide, LDH, molecular modelling